Untersuchungen an den Systemen $LaFeO_3$ – $LaGaO_3$, $LaCrO_3$ – $LaGaO_3$ und $LaSrFeO_4$ – $LaSrGaO_4$ sowie an dem System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_3$ mit Eisen in der Oxidationsstufe +4 . Die Kristallstruktur von $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$.

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard–Karls–Universität zu Tübingen

vorgelegt von

EBERHARDT HERDTWECK
aus Stuttgart

1978

Untersuchungen an den Systemen $LaFeO_3$ – $LaGaO_3$, $LaCrO_3$ – $LaGaO_3$ und $LaSrFeO_4$ – $LaSrGaO_4$ sowie an dem System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_3$ mit Eisen in der Oxidationsstufe +4 . Die Kristallstruktur von $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$.

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard–Karls–Universität zu Tübingen

vorgelegt von
EBERHARDT HERDTWECK
aus Stuttgart

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juni 1978

Dekan : Herr Professor Dr. W.Zeil
1. Berichterstatter : Herr Professor Dr. W. Rüdorff
2. Berichterstatter : Herr Professor Dr. J. Strähle

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Walter R ü d o r f f ,

möchte ich für seine Anregungen und seine freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit herzlich danken.

Besonderen Dank auch

Herrn Professor Dr. Joachim S t r ä h l e ,

für die Hilfe bei der Strukturuntersuchung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536519_0077

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A	EINLEITUNG	1
B	ALLGEMEINER TEIL	5
1.	Einleitung	5
1.1.	Zur Mischkristallbildung	5
1.2.	Der $GdFeO_3$-Typ	6
1.3.	Der K_2NiF_4-Typ	9
1.4.	Zur Statistik in Mischkristallreihen . . .	10
1.5.	Magnetische Wechselwirkungen	12
1.5.1.	Der Ferromagnetismus	13
1.5.2.	Der Antiferromagnetismus	14
1.5.3.	Der Superaustausch	14
1.5.3.1.	180°-Kation-Anion-Kation-Superaustausch . .	15
1.5.3.2.	90°-Kation-Anion-Kation-Superaustausch . .	15
2.	Das System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$	18
2.1.	Darstellung der Präparate	18
2.2.	Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen	20
2.2.1.	Zum Indizierungsproblem	20
2.2.2.	Gitterkonstanten in der MK-Reihe $LaFe_xGa_{1-x}O_3$	25
2.3.	Phasenumwandlungen	26
2.3.1.	Hochtemperatur-Guinier-Aufnahmen	26
2.3.2.	Differentialthermoanalysen (DTA)	28
2.3.3.	Ergebnisse der DTA-Untersuchungen	28
2.4.	Magnetische Messungen	30
2.4.1.	Allgemeines	30
2.4.2.	Ergebnisse der magnetischen Messungen . . .	30

		Seite
2.5.	Die IR-Spektren	33
2.5.1.	Allgemeines	33
2.5.2.	Ergebnisse	34
2.6.	Die Elektronenspektren	36
2.6.1.	Allgemeines	36
2.6.2.	Ergebnisse	38
3.	Das System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$	41
3.1.	Darstellung der Präparate	41
3.2.	Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen	42
3.3.	Phasenumwandlungen im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$.	46
3.4.	Ergebnisse der magnetischen Messungen . . .	48
3.5.	Die IR-Spektren	52
3.6.	Die Elektronenspektren	55
3.6.1.	Allgemeines	55
3.6.2.	Ergebnisse	56
4.	Zusammenfassung der röntgenographischen Ergebnisse	60
4.1.	Zusammenhang zwischen dem Goldschmidtschen Toleranzfaktor t und der Struktur der $A^{III}B^{III}O_3$-Perowskite, insbesondere der $La(Fe,Cr,Ga)O_3$-Verbindungen	64
5.	Das System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$	70
5.1.	Darstellung der Mischkristalle	70
5.2.	Röntgenographische Untersuchungen	71
5.3.	Magnetische Messungen	76
5.4.	IR-Spektren	79
5.5.	Die Elektronenspektren	81
6.	Zusammenfassung der Ergebnisse der magnetischen Messungen	84
6.1.	Der Magnetismus von $LaCrO_3$	84

		Seite
6.1.1.	Der Magnetismus von $LaCrO_3$ im Bereich $T \leqq T_N$	86
6.1.2.	Der Magnetismus von $LaCrO_3$ im Bereich $T_C \leqq T$	86
6.1.3.	Der Magnetismus von $LaCrO_3$ im Bereich $T_N \leqq T_C$	89
6.2.	Der Magnetismus der Mischkristallreihen	89
7.	Das System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$ mit Fe(IV)	97
7.1.	Darstellungsbedingungen und Bestimmung des Fe(IV)-Gehaltes	97
7.2.	Röntgenographische Untersuchungen	102
7.3.	Magnetische Messungen	105
C	E X P E R I M E N T E L L E R T E I L	111
1.	Darstellung von polynären Oxiden	111
1.1.	Darstellung der Präparate nach der Nitratmethode	111
2.	Darstellung der Fe(IV)-Präparate	112
3.	Ausgangssubstanzen	112
4.	Röntgenographische Untersuchungen	113
5.	Magnetische Messungen	113
6.	Die Reflexionsspektren	114
7.	Die IR-Spektren	114
8.	DTA-Untersuchungen	114
9.	Analysenergebnisse im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$	116
10.	Indizierungen im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$	119
	L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S	123

A EINLEITUNG

Ternäre Oxide vom Typ ABO_3 kristallisieren dann im Perowskitgitter, wenn der Radius des A-Ions beträchtlich größer als der des B-Ions ist. Da in den Verbindungen ABO_3 die Gesamtladung der Kationen A + B = 6 sein muß, kann man, je nach Verteilung der Gesamtladung auf die Kationen A und B drei Gruppen von Sauerstoffperowskiten unterscheiden.

1 - 5 Perowskite	z.B. $KNbO_3$
2 - 4 Perowskite	z.B. $CaTiO_3$
3 - 3 Perowskite	z.B. $LaFeO_3$

Bedingt durch diese - im Gegensatz zu den Fluorperowskiten stehende - Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten, findet sich unter den Sauerstoffperowskiten die ganze Breite der möglichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die sich an Festkörpern mit weitgehend ionogener Struktur beobachten lassen. So beobachtet man u.a. ferro- und ferrielektrisches Verhalten, Halbleiter, Antiferromagnetismus, Ferro- und Ferrimagnetismus.

Über die in der vorliegenden Arbeit behandelten 3 - 3 Perowskite $LaFeO_3$, $LaCrO_3$ und $LaGaO_3$ liegen schon umfangreiche Untersuchungen vor [1 - 10].

GELLER et al. haben die drei genannten Perowskite der von ihnen aufgefundenen, orthorhombisch kristallisierenden, Strukturvariante des Perowskits dem sogenannten $GdFeO_3$-Typ zuordnen können [11]. Sie berichten auch als erste über eine rhomboedrische Hochtemperaturphase bei diesen Perowskiten [3].
Andere Arbeitskreise beschäftigten sich mit dem magnetischen Verhalten von $SEFeO_3$- und $SECrO_3$-Verbindungen und insbesondere mit dem auffälligen Verhalten von $LaFeO_3$ und $LaCrO_3$. Beide Verbindungen sind stark antiferromagnetisch mit Néelpunkten bei 738 K ($LaFeO_3$ [5]) bzw. 282 K ($LaCrO_3$ [12]). Sowohl die Chrom- als auch die Eisenverbindung zeigen beim Néelpunkt einen ungewöhnlich großen

Suszeptibilitätssprung [20]. Oberhalb des Néelpunktes fällt die Suszeptibilität auf ungefähr die Hälfte ihres Wertes den sie am Néelpunkt hatte ab. SMOLENSKII et al. berichten ein analoges Verhalten für $BiFeO_3$ [39]. In der Literatur findet sich keine Erklärung für dieses Phänomen.

Kaum untersucht sind dagegen Systeme bei denen das paramagnetische Ion B schrittweise durch ein diamagnetisches Ion B' ersetzt wird. In der vorliegenden Arbeit werden daher die Systeme $LaFeO_3$ - $LaGaO_3$ und $LaCrO_3$ - $LaGaO_3$ untersucht, mit dem Ziel, wie sich in den zu erwartenden Mischkristallreihen die magnetischen Eigenschaften bei diamagnetischer Verdünnung von Fe(III) bzw. Cr(III) durch Ga(III) ändern, wobei besonders das Verhalten der Cr(III)-haltigen MK-Reihe interessant erschien. An diesen MK-Reihen sollte auch untersucht werden, ob ein Zusammenhang zwischen den magnetischen Eigenschaften der einzelnen Glieder und der Statistik der ersten Koordinationssphäre der paramagnetischen Kationen besteht, d.h. ob eine deutliche Abnahme des Antiferromagnetismus im Zusammenhang mit dem nach der Statistik zu errechnenden ersten Auftreten freier, isolierter paramagnetischen Kationen festzustellen ist. Einige experimentelle Hinweise in dieser Richtung glaubte GREIFENEDER [40] gerade am System $LaCrO_3$ - $LaGaO_3$ gefunden zu haben.

Weiterhin sollten in den genannten MK-Reihen die Phasenumwandlungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht werden. Dies führte zur Erkenntnis, daß bei den $SEBO_3$-Perowskiten die Umwandlungen orthorhombisch - rhomboedrisch - kubisch in einem gewissen Zusammenhang mit dem Goldschmidtschen Toleranzfaktor t stehen.

Es lag nahe, ausgehend von dem System $LaFeO_3$ - $LaGaO_3$ zu dem mit der Perowskitstruktur nahe verwandten System $LaSrFeO_4$ - $LaSrGaO_4$ mit K_2NiF_4-Struktur überzugehen und die magnetischen Eigenschaften der beiden Systeme zu vergleichen.

1965 gelang es MCCHESNEY et al. [14] den Perowskit $SrFeO_3$ mit Eisen in der Oxidationsstufe (IV) unter Sauerstoffdruck in reiner Form darzustellen. Versuche unter Atmosphärendruck lieferten aber immer nur Präparate, die neben Fe(IV) auch beträchtliche Mengen an Fe(III) enthielten und dementsprechend ein Sauerstoffdefizit aufwiesen. Die Autoren berichten, daß das von ihnen an dem unter Sauerstoffdruck dargestellten $SrFeO_3$ gemessene magnetische Moment 6.3 BM beträgt was ungewöhnlich erscheint. Denn für ein $3d^4$-System wie es bei Fe(IV) vorliegt, ist nur ein magnetisches Moment von 4.9 BM für den high-spin Fall bzw. von 2.8 BM für den lowspin Fall zu erwarten. Eine Klärung dieser Diskrepanz ist von den Autoren nicht gegeben worden.

Untersuchungen im hiesigen Laboratorium [15] an von SCHOLDER in sehr reinem Zustand dargestellten Fe(IV)-Präparaten wie $Na_3Fe(OH)_7$, K_2FeO_3, Cs_2FeO_3 und $K_2Fe(O_2)O_2$ zeigten eindeutig, daß dem Fe(IV)-Ion in den genannten Verbindungen ein lowspin-Verhalten zuzuschreiben ist. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen japanische Autoren auf Grund von Messungen an dem Perowskit $CaFeO_3$ [16]. Hingegen deuten die Ergebnisse von TAKEDA et al. [17] an $BaFeO_3$ sowie die oben erwähnten Untersuchungen von MCCHESNEY auf einen highspin-Zustand des Fe(IV)-Ions hin. Grundsätzlich ist beim Fe(IV)-Ion wegen der hohen Ladung bei kleinem Ionenradius und der daraus folgenden großen Ligandenfeldaufspaltung sowohl ein highspin- als auch ein lowspin-Zustand in einem Oktaederfeld von Sauerstoffliganden zu erwarten. Es ist denkbar, daß der magnetische Zustand des Fe(IV)-Kations strukturabhängig ist, oder durch die weiteren in der betreffenden Verbindung enthaltenen Kationen beeinflußt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun versucht werden, in der MK-Reihe $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ nach Ersatz des dreiwertigen Lanthan durch das zweiwertige Strontium zum Ladungsausgleich eine äquivalente Menge an Fe(III) zu Fe(IV) zu

oxidieren, und zwar derart, daß die entstehenden Präparate nur noch Eisen in der Oxidationsstufe (IV) enthalten. Somit wäre die MK-Reihe dann zu formulieren als $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_3$. Durch die diamagnetische Verdünnung durch Gallium sollte es möglich sein, die Fe(IV)-Ionen im Perowskitgitter so weitgehend voneinander zu isolieren, daß sie keinen magnetischen Wechselwirkungen innerhalb ihres Gitters unterliegen. Wenn dies gelänge, müßte es möglich sein zu entscheiden, welches Moment das Fe(IV)-Ion in $SrFeO_3$ bzw. in der MK-Reihe besitzt.

In einem Anhang wird über die Strukturbestimmung an dem Apatit $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$ berichtet. Diese Verbindung fiel beim Versuch der Darstellung einer dem Sr_2FeO_3F analogen Chromverbindung in Form von Einkristallen an.

B ALLGEMEINER TEIL

1. Einleitung

Vor Besprechung der Untersuchungsergebnisse der einzelnen MK-Reihen seien hier zunächst einige allgemeine Dinge zusammenfassend behandelt, so die Voraussetzungen für die Bildung von MK-Reihen und die in ihnen geltende Statistik hinsichtlich der Atome der ersten Koordinationssphäre, die Strukturen der Perowskite und der Verbindungen des K_2NiF_4-Typs sowie die Möglichkeiten für magnetische Wechselwirkungen in Festkörpern.

1.1. Zur Mischkristallbildung

Lückenlose MK-Reihen sind immer dann darstellbar, wenn die beiden Endglieder einer Reihe die gleiche Kristallstruktur besitzen und die Gitterkonstanten nicht zu stark voneinander abweichen. Im allgemeinen werden Differenzen bis zu ca. 15 % noch toleriert. Setzt man voraus, daß z.B. im System $AB_xB'_{1-x}O_3$ die Kationen A,B,B' keine Wechselwirkungen untereinander bzw. mit dem Anion O^{2-} eingehen, so ist eine lineare Abhängigkeit der Gittergrößen von der Zusammensetzung x zu erwarten (Vegardsche Regel).

Seit den Untersuchungen von GELLER et al. [11] ordnet man die Perowskite $LaFeO_3$, $LaGaO_3$ und $LaCrO_3$ dem $GdFeO_3$-Typ zu. Die Ionenradien* der kleinen dreiwertigen Kationen nehmen vom Fe(III), $r_{Fe^{3+}} = 0{,}645$ Å über das Ga(III), $r_{Ga^{3+}} = 0{,}62$ Å, zum Cr(III), $r_{Cr^{3+}} = 0{,}615$ Å nur geringfügig ab. Dem entsprechend werden auch die Gitterkonstanten der drei Doppeloxide vom Fe(III) zum Cr(III) hin kleiner, wie die Werte in Tabelle 1 deutlich zeigen. Damit sind

---

* Ionenradien für die KZ = 6 nach SHANNON und PREWITT [18]

die Voraussetzungen für eine lückenlose MK-Bildung in den Systemen $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ und $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ erfüllt.

Gleiches gilt auch für die in Tabelle 1 mit aufgenommenen Verbindungen $LaSrFeO_4$ und $LaSrGaO_4$. Beide kristallisieren im K_2NiF_4-Typ, der in naher Beziehung zur Perowskitstruktur steht. Auch hier hat die Fe(III)-Verbindung die größeren Gitterkonstanten.

Tabelle 1 : Zusammenstellung der Gitterdaten

Verbindung		a [Å]	b [Å]	c [Å]
$LaFeO_3$	(o.-rh.)	5.553	5.564	7.851
$LaGaO_3$	(o.-rh.)	5.490	5.521	7.770
$LaCrO_3$	(o.-rh.)	5.483	5.514	7.761
$LaSrFeO_4$	(tetr.)	3.873		12.719
$LaSrGaO_4$	(tetr.)	3.840		12.686
$SrFeO_3$ [14]	(kub.)	3.851		

Im System $LaGaO_3$ - $SrFeO_3$ sind die Bedingungen für eine lückenlose MK-Bildung nicht mehr erfüllt, denn $LaGaO_3$ und $SrFeO_3$ als Anfangs- und Endglied dieses Systems sind nicht isostrukturell. Dementsprechend liegen die Verhältnisse in diesem System auch wesentlich komplizierter indem in gewissen Bereichen zwei oder mehrere Phasen nebeneinander auftreten.

1.2. Der $GdFeO_3$-Typ

1956 gelang es GELLER et al. [11] an einem Einkristall von $GdFeO_3$ eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Mit einem Korrelationsfaktor von R = 14 % war das Ergebnis allerdings nicht sehr zufriedenstellend. Neuere Arbeiten von MAREIZO [19] haben durch Verfeinerung der Struktur die zunächst

angenommene Raumgruppe Pbnm - D_{2h}^{16} mit einem Wert von R = 3,5 % bestätigt.

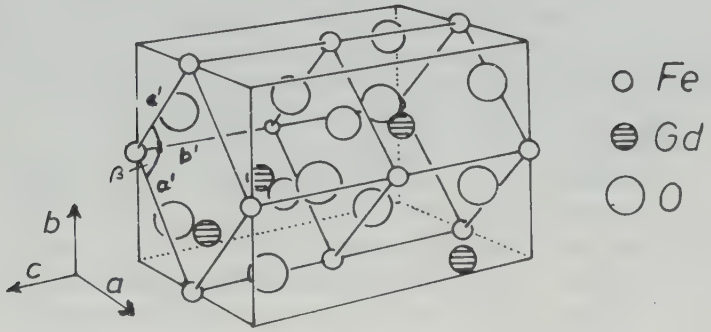


Abbildung 1 : Der $GdFeO_3$-Typ
Monokline Zelle : a' ≈ c' = 3.877 Å
b' = 3.834 Å
β = 92.8°

Bei dem aufgefundenen Strukturtyp handelt es sich um einen orthorhombisch verzerrten Perowskit. Die Elementarzelle setzt sich aus vier monoklin verzerrten, je eine Formeleinheit ABO_3 enthaltenden asymmetrischen Pseudozellen zusammen. Die Kanten der Pseudozelle liegen längs der [110]-, [$\bar{1}$10]- und [001]-Achsen der orthorhombischen Zelle. Die Zusammenhänge sind aus Abb. 1 zu ersehen. Für $GdFeO_3$ gelten folgende Daten:

orthorhombische Zelle	pseudo-Zelle
a = 5.346 Å	a' ≈ c' = 3.877 Å
b = 5.616 Å	b' = 3.834 Å
c = 7.668 Å	β = 92.8°

Dabei hat $b_{pseudoz.}$ die gleiche Richtung wie $c_{orthorh.}$

Die Beziehungen der orthorhombischen Zelle zum kubischen Perowskit stellen sich folgendermaßen dar:

$$a_{o.rh.} \leqq b_{o.rh.} = a_{kub.}\sqrt{2} \qquad \text{und}$$

$$c_{o.rh.} = 2\, a_{kub.}$$

Im Unterschied zu der idealen kubischen Perowskitstruktur liegen die O-Atome nicht mehr auf den Zellkanten der Pseudozelle und das große A-Kation - hier Gd - ist aus der Mitte ausgerückt. Dadurch sind die sechs Fe-O-Abstände in den Oktaedern nicht mehr alle gleich lang und auch die zwölf Gd-O-Abstände differieren untereinander. Wesentliches Merkmal der Struktur sind abwechselnd gegeneinander gekippte,dreidimensional über Ecken verknüpfte Oktaeder. Abbildung 2 gibt die Verhältnisse schematisch wieder. Zur besseren Übersicht wurden die Kationen nicht mit eingezeichnet.

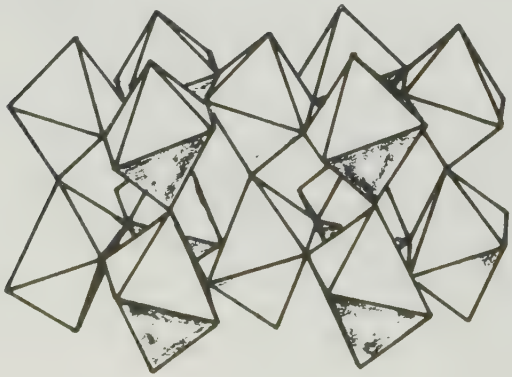


Abbildung 2 : Netzwerk der gekippten Oktaeder
Blickrichtung entlang der b-Achse

1.3. Der K_2NiF_4-Typ

Eng verwandt mit den Perowskiten sind die Verbindungen A_2BX_4 die im K_2NiF_4-Typ kristallisieren. Während im Perowskit ein dreidimensional über Ecken verknüpftes Oktaederraumnetz vorliegt, sind im K_2NiF_4-Typ die NiF_6-Oktaeder nur noch zweidimensional über Ecken zu Oktaederschichten verknüpft, die voneinander durch eine AX-Schicht getrennt sind (s. Abb. 3).

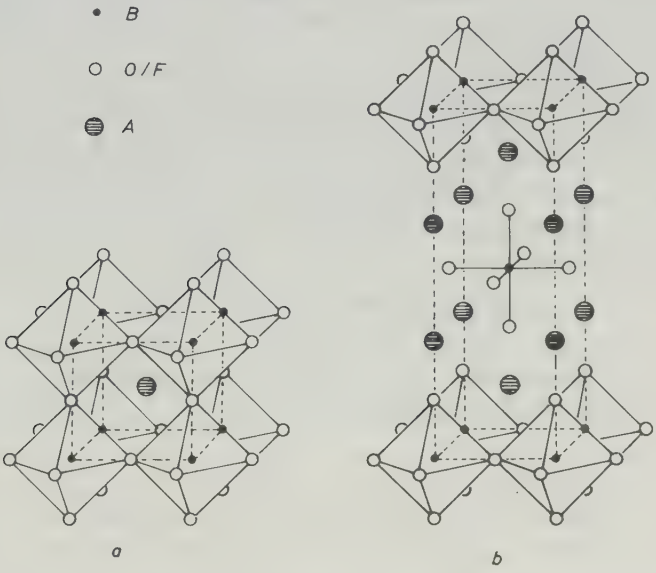


Abbildung 3 : Struktur des Perowskites ABO_3 (a) und des K_2NiF_4-Typs (b).
Gestrichelt sind die jeweiligen Elementarzellen eingezeichnet.

Die Verbindungen des K_2NiF_4-Typs lassen sich leicht durch Festkörperreaktion aus den entsprechenden Perowskiten darstellen. Zum Beispiel

$$KNiF_3 \xrightarrow{KF} K_2NiF_4$$

$$LaFeO_3 \xrightarrow{SrO} SrLaFeO_4$$

1.4. Zur Statistik in Mischkristallen

Im folgenden soll nur auf die Statistik der ersten Koordinationssphäre im MK eingegangen werden [20]. Wechselwirkungen, die eine statistische Verteilung stören können, bleiben unberücksichtigt.
Ersetzt man bei gegebener Struktur die Ionensorte B durch ein Fremdion der Sorte B' gleicher Ladung und etwa gleicher Größe, so läßt sich für jede beliebige Zusammensetzung B/B' die Wahrscheinlichkeit angeben wie groß die Eigenkoordination von B-Ionen um das Zentrum B ist. Es gilt dabei die Formel

$$P_k = \frac{z!}{k!(z-k)!} \cdot x^k(1-x)^{z-k}$$

wobei P_k = Wahrscheinlichkeit der Eigenkoordination
z = maximale Eigenkoordination bedingt durch den Strukturtyp
k = Eigenkoordination ($k \leq z$)
und x = Molenbruch der betrachteten Ionensorte B
bedeuten.

Für einen Perowskit ABO_3 mit dreidimensionaler Verknüpfung der BO_6-Oktaeder folgt dann mit z = 6 in einem Mischkristall $AB_xB'_{1-x}O_3$:

$$P_o = (1-x)^6 \qquad P_4 = 15x^4(1-x)^2$$
$$P_1 = 6x(1-x)^5 \qquad P_5 = 6x^5(1-x)$$
$$P_2 = 15x^2(1-x)^4 \qquad P_6 = x^6$$
$$P_3 = 20x^3(1-x)^3$$

In Tabelle 2 sind die aus den obigen Gleichungen errechneten Wahrscheinlichkeiten zusammengestellt.

Für den Strukturtyp K_2NiF_4 gilt prinzipiell gleiches, nur beträgt jetzt wegen der zweidimensionalen Verknüpfung der BO_6-Oktaeder die maximale Eigenkoordinationszahl z = 4. Die Wahrscheinlichkeiten der Eigenkoordination lassen sich dann wie folgt berechnen

$$P_o = (1-x)^4$$
$$P_1 = 4x\,(1-x)^3$$
$$P_2 = 6x^2(1-x)^2$$
$$P_3 = 4x^3(1-x)$$
$$P_4 = x^4$$

Die daraus ermittelten Werte sind in Tabelle 3 aufgeführt. Auf die Bedeutung der Wahrscheinlichkeiten P_k für die makroskopischen Eigenschaften der Mischkristalle wird an gegebener Stelle näher eingegangen werden.

Tabelle 2 : Wahrscheinlichkeit der Eigenkoordination für einen Perowskitmischkristall

P_k | x	0.95	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05
P_o	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.12	0.26	0.53	0.74
P_1	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.09	0.19	0.30	0.39	0.35	0.23
P_2	0.00	0.00	0.02	0.06	0.14	0.23	0.31	0.32	0.25	0.10	0.03
P_3	0.00	0.01	0.08	0.19	0.28	0.31	0.28	0.19	0.08	0.01	0.00
P_4	0.03	0.10	0.25	0.32	0.31	0.23	0.14	0.06	0.02	0.00	0.00
P_5	0.23	o.35	0.39	0.30	0.19	0.09	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00
P_6	0.74	0.53	0.26	0.12	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabelle 3 : Wahrscheinlichkeiten der Eigenkoordination für ein Mischkristall vom K_2NiF_4-Typ

P_k | x	0.95	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.05
P_o	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.06	0.13	0.24	0.41	0.66	0.81
P_1	0.00	0.00	0.03	0.08	0.15	0.25	0.35	0.41	0.41	0.29	0.17
P_2	0.01	0.05	0.15	0.26	0.35	0.38	0.35	0.26	0.15	0.05	0.01
P_3	0.17	0.29	0.41	0.41	0.35	0.25	0.15	0.08	0.03	0.00	0.00
P_4	0.81	0.66	0.41	0.24	0.13	0.06	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00

1.5. Magnetische Wechselwirkungen

Die Grundlagen der theoretischen Deutung der experimentell bestimmbaren magnetischen Kenngröße χ und das daraus berechenbare magnetische Moment μ schufen im wesentlichen LANGEVIN und DEBYE. Ihre Theorie fußt auf der Annahme völliger Wechselwirkungsfreiheit der beteiligten Atome. Für paramagnetische Ionen folgt daraus, unter den Bedingungen einer Boltzmannstatistik, das Curiesche Gesetz:

$$\chi_{Mol} = \frac{N_L \cdot \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}$$

Bei der Behandlung der Gesetze für den Paramagnetismus war angenommen worden, daß die einzelnen magnetischen Momente der Atome oder Ionen sich unabhängig voneinander orientieren. Abgesehen von Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes trifft dies auch für eine Reihe von Verbindungen zu. Es gibt jedoch eine große Anzahl von Festkörpern, in denen bis zu bestimmten Temperaturen T Spinorientierungen eintreten, verursacht durch entweder direkte Wechselwirkung oder über Ionen, die Wechselwirkungen übertragen können. Im wesentlichen muß man die in Abbildung 4 gezeigten Fälle unterscheiden.

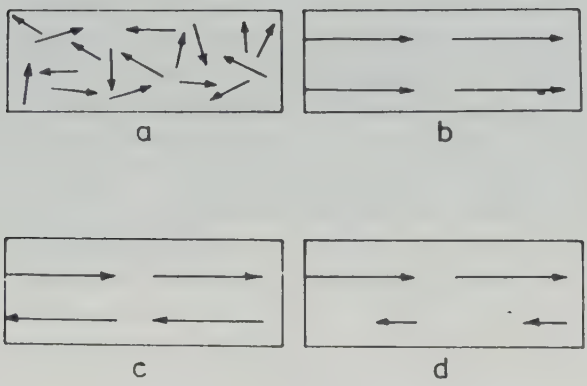


Abbildung 4 : Ordnungsmöglichkeiten der magnetischen Momente im feldfreien Raum

a ungeordneter paramagnetischer Zustand
b parallele Spins in den Weiss'schen Bezirken: Ferromagnetismus
c Antiparallele Spins: Antiferromagnetismus
d unkompensierte antiparallele Spins: Ferrimagnetismus

1.5.1. Der Ferromagnetismus

Der Ferromagnetismus bei Metallen ist gekennzeichnet durch eine parallele Spinausrichtung und somit spontane Magnetisierung. Zwei Grundvoraussetzungen müssen jedoch gegeben sein.

a) Die Atome bzw. Ionen der Elemente besitzen nicht abgeschlossene d- oder f-Schalen

b) Der Atomdurchmesser im Kristallgitter und der Durchmesser der nicht abgeschlossenen Schale müssen in einem bestimmten Verhältnis zueinanderstehen.

Bei den Elementen werden diese Bedingungen von Fe, Co, Ni, Gd und Dy erfüllt. Daß diese Elemente im allgemeinen nach aussen-hin unmagnetisch sind, liegt in der Tatsache begründet, daß nicht der gesamte Kristall gleiche Spinrichtung aufweist, sondern nur die Domäne der Weiss'schen Bezirke, die ihrerseits untereinander verschieden ausgerichtet sind. Erst beim Anlegen eines äußeren Feldes H richten sich die Domänen aus. Nimmt man das Feld wieder weg, so resultiert nicht wieder der völlig entmagnetisierte Zustand, sondern es bleibt ein Restmagnetismus zurück, die Remanenz.

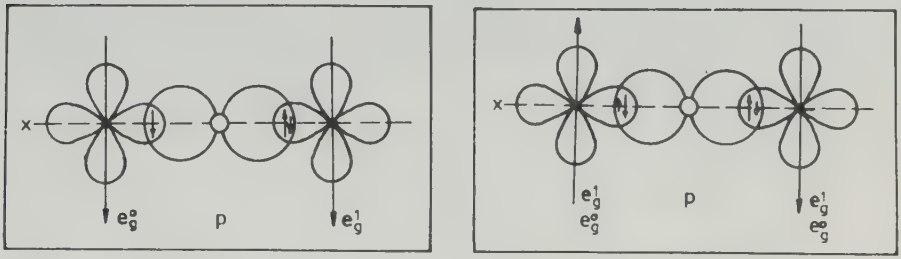
1.5.2. Der Antiferromagnetismus

Sind die Austauschwechselwirkungen derart, daß das magnetische Moment jedes Atoms die Tendenz hat sich antiparallel zu dem Moment seines Gitternachbarn auszurichten, spricht man von Antiferromagnetismus. Nach Néel [20] läßt er sich wie der Ferromagnetismus mit der Hilfe eines Molekularfeldes beschreiben. Hierzu führt man den Begriff des Untergitters ein, worunter man eine in sich geschlossene ferromagnetische Gittereinheit versteht.

1.5.3. Der Superaustausch

Liegen die paramagnetischen Ionen im Kristallgitter so weit auseinander, daß direkte Wechselwirkungen ausgeschlossen werden müssen und beobachtet man dennoch eine Orientierung der Spins, so muß den Anionen zwischen den paramagnetischen Kationen eine wesentliche Rolle bei der magnetischen Wechselwirkung zugeschrieben werden. Diese Wechselwirkungen sind nur zu erklären, wenn man das streng ionogene Bild aufgibt. Die d-Bahnen des Übergangsmetallions werden durch eine Kombination einer d-Bahn mit einer geeigneten p-Bahn des Anions ersetzt. Die Elektronen die im rein ionogenen

Modell um das Metallion lokalisiert sind, halten sich nun auch beim Kern des Anions auf (Kovalenz). An Hand der schematischen Beispiele in Abbildung 5 kann man zeigen, daß die Wechselwirkung durch Superaustausch sowohl zu paralleler als auch zu antiparalleler Spinausrichtung führen. Verschiedene Mechanismen sind zu diskutieren, dabei ist grundsätzlich zu beachten, daß zwei vollbesetzte Orbitale nicht in Wechselwirkung treten können.



b)

a)

Abbildung 5 : Der Superaustausch

a Antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei Ionen mit halbbesetzten (oder mit leeren) e_g-Niveaus

b Ferromagnetische Kopplung zwischen einem Ion mit halbbesetzten und einem Ion mit leeren e_g-Niveaus

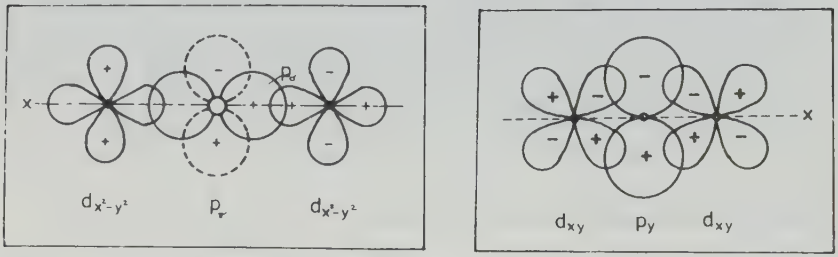
1.5.3.1. <u>180° - Kation - Anion - Kation - Superaustausch</u>

Zwei Fälle sind zu unterscheiden:

a σ-Wechselwirkung

b π-Wechselwirkung

Ein anschauliches Bild der Verhältnisse gibt die Abbildung 6 wieder.



a)

b)

Abbildung 6 : 180° - Superaustausch

a σ-Wechselwirkung
b π-Wechselwirkung

Zur σ-Überlappung sind nur die e_g-Orbitale geeignet, da sie sich entlang den Achsen x, y, z erstrecken, umgekehrt ist eine π-Überlappung nur durch Beteiligung von t_{2g}-Orbitalen zu erreichen.

Durch die Überlappung leerer oder halbbesetzter e_g-Orbitale eines Kations mit dem entsprechenden vollbesetzten p-Orbital des Anions bildet sich eine σ-Bindung aus. Nach dem Pauli-Prinzip besitzen die beiden p-Elektronen entgegengesetzten Spin, sie bilden nach beiden Seiten zu jedem Kation kovalente Bindungen aus. Diese Bindungen können aber nur auftreten, wenn die Spins der d-Elektronen antiparallel zu denen der p-Elektronen stehen. Folglich stehen die Spins der Kationen untereinander antiparallel (Abb. 5a)..
Auch die π-Wechselwirkung der halbbesetzten oder leeren t_{2g}-Orbitale über die Anionen führt zu antiparalleler Spinausrichtung der Kationen. Wegen der geringeren Überlappung der beteiligten Orbitale ist der zu erwartende Effekt natürlich wesentlich geringer.

Ob antiparallele oder parallele Spinausrichtung an den Kationen resultieren hängt beim 180^{o}-Superaustausch nur von der Besetzung der d-Orbitale ab. So führt die Kopplung eines halbbesetzten mit einem leeren d-Orbital zu paralleler Spinorientierung und damit zu Ferromagnetismus (s. Abb. 5b).

1.5.3.2. 90^{o} - Kation - Anion - Kation - Superaustausch

Aus der Abbildung 7a ist zu ersehen, daß im Falle einer Halbbesetzung von t_{2g}- und e_g-Orbitalen über ein p-Orbital des Anions die Wechselwirkungen von einer σ- und einer π-Bindung bewerkstelligt werden.

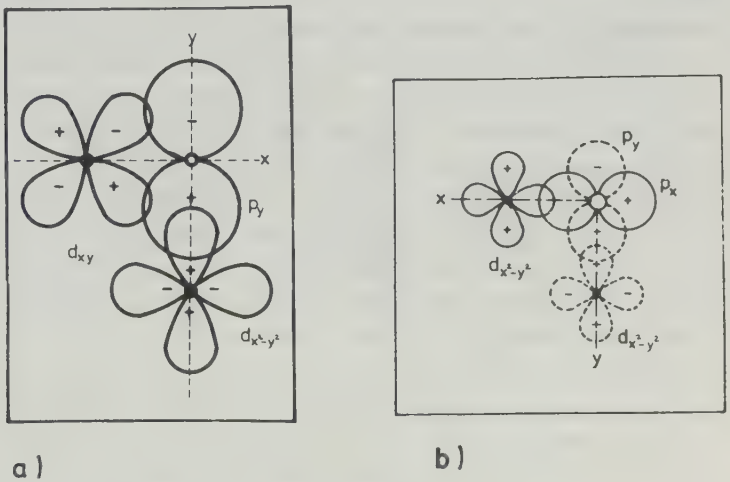


Abbildung 7 : 90^{o} - Superaustausch
a allgemeiner Fall
b bei Ionen mit d^8-Konfiguration z.B. $NiCl_2$

Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, daß für Kationen mit d^8-Konfiguration der Superaustausch über zwei p-Orbitale erfolgt. Nach der Hundschen Regel resultiert dann daraus eine ferromagnetische Spinorientierung (s. Abb. 7b).

2. Das System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

Wie erwartet bilden $LaFeO_3$ und $LaGaO_3$, die die gleiche Struktur und sehr nahe beieinanderliegende Gitterkonstanten besitzen - s. Seite 6 - eine lückenlose MK-Reihe $LaFe_xGa_{1-x}O_3$.

2.1. Darstellung der Präparate

Sämtliche Präparate mit der Zusammensetzung x = 1.00 , 0.80 , 0.60 , 0.40 , 0.20 , 0.10 , 0.05 und 0.00 konnten nach der sogenannten "Nitratmethode" - Eindampfen der Lösungen der Metallnitrate und Glühen des Rückstandes bei 1000° und 1300°C - wie unter Kapitel C 1. näher beschrieben ist - dargestellt werden.
Um beurteilen zu können, ob verschiedene Glühzeiten und das Glühen der Oxide an Luft oder in Sauerstoffatmosphäre die Eigenschaften der Präparate beeinflussen, wurden jeweils zwei Präparatereihen A (Glühen an Luft) und B (Glühen im O_2-Strom), innerhalb einer Reihe aber bei annähernd gleichen Glühzeiten hergestellt. Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß eine Variation der Glühzeiten und der Atmosphäre keinen nennenswerten Einfluß auf die Eigenschaften, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, ausübte. Im folgenden werden daher, wenn nicht gesondert vermerkt ist, immer die Mittelwerte der beiden entsprechenden MK angegeben. Dies erscheint berechtigt, da die beobachteten Abweichungen innerhalb der bei den entsprechenden Untersuchungsmethoden zu erwartenden Fehlergrenzen lagen.
Eine Zusammenstellung der beobachteten Farben und der Darstellungsbedingungen für die beiden Serien A und B findet sich in Tabelle 4.
Zur Reinheitskontrolle wurde ein optisches und ein röntgenographisches Verfahren herangezogen. Ein Präparat galt als röntgenrein, wenn keine Fremdlinien zu erkennen waren und die höheren Interferenzen eine deutliche $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung zeigten. Um sicher zu sein, daß die Präparate nicht durch röntgenamorphe bzw. schwach streuende Phasen verunreinigt

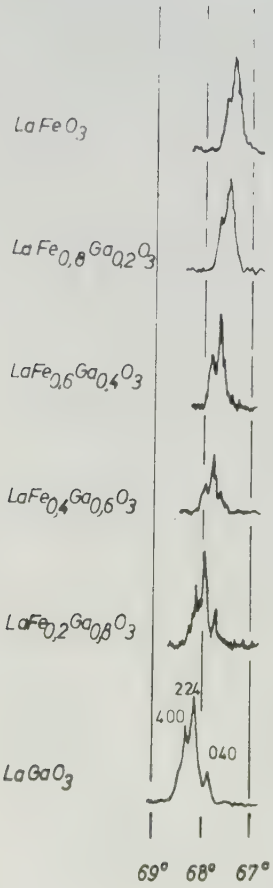
Tabelle 4 : Darstellungsbedingungen und Farben der im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ erhaltenen Präparate

Molenbruch x	0.00	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
Serie A Umsetzung der Oxide an der Luft								
Verweildauer im Ofen bei								
1000°C	15 h	15 h	15 h	10 h	10 h	10 h	10 h	6 h
1300°C	20 h	20 h	20 h	10 h	10 h	10 h	10 h	17 h
Farbe	weiß	gelbl. weiß	hell ocker	ocker	dkl. ocker	hell braun	braun	braun
Serie B Umsetzung der Oxide im Sauerstoffstrom								
Verweildauer im Ofen bei								
1000°C	10 h	-	10 h	15 h	17 h	17 h	17 h	15 h
1300°C	30 h	-	30 h	44 h	55 h	55 h	55 h	50 h
Farbe	weiß	-	hell ocker	ocker	dkl. ocker	hell braun	braun	braun

waren, wurden sie unter einem Lichtmikroskop auf ihre Homogenität hin geprüft. In keinem Fall konnte auf diese Weise eine Verunreinigung oder Inhomogenität nachgewiesen werden.

2.2. Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen

2.2.1. Zum Indizierungsproblem



Bei hohen Molenbrüchen x d.h. bei hohen Eisengehalten gestaltete sich die exakte Bestimmung der Gitterkonstanten schwierig, da die Unterschiede zwischen den Achsen a, b, $c/2\sqrt{2}$ sehr klein sind (vgl. Tab. 6). In Abbildung 8 wird an den Reflexen 400 - 224 - 004 deutlich wie sich die Annäherung mit steigendem x an eine pseudokubische Indizierung vollzieht. Die Reflexe liegen im Winkelbereich $2\theta = 67^{\circ} - 69^{\circ}$.

Abbildung 8 :

Bandenlage im Bereich $2\theta = 67 - 69^{\circ}$ für $LaGaO_3$, $LaFeO_3$ und verschiedene MK im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

Um die Gitterkonstanten zu errechnen wurde eine Analyse der beobachteten Reflexe nach folgendem Verfahren vorgenommen und zwar für das Präparat $LaGaO_3$, da es die größte Aufspaltung der Reflexe zeigte.

Betrachtet man im kubischen Perowskit - Raumgruppe Pm3m - den 220-Reflex, so erzeugt er im Pulverdiagramm an derselben Stelle, d.h. mit dem selben 2 ϑ-Wert, zusammen mit den Reflexen $\bar{2}\bar{2}0$ - 202 - $\bar{2}0\bar{2}$ - usw. eine Interferenzlinie. Die Intensität dieser Linie ist proportional der Flächenhäufigkeit der beteiligten Netzebenen. Um vom kubischen Perowskit zum $GdFeO_3$-Typ zu gelangen muß mit folgender Matrix umgeformt werden:

	h	k	l
h'	1	1	0
k'	1	-1	0
l'	0	0	2

Dabei bedeuten h, k, l die Miller-Indizes für den kubischen Perowskit und h', k', l' die des $GdFeO_3$-Typs. Wendet man die Matrix auf die im kubischen Perowskit identischen Reflexe $\bar{2}\bar{2}0$ - 202 - $\bar{2}0\bar{2}$ - usw. an, so ergeben sich im orthorhombisch verzerrten System die neuen Reflexe 400 - 224 - 040. Der ursprünglich einfache Reflex spaltet in ein Triplett auf. Das Intensitätsverhältnis der neuen Reflexe im Pulverdiagramm läßt sich abschätzen,wenn man die Flächenhäufigkeiten der einzelnen Reflexe untereinander vergleicht. Es ergibt sich danach das Verhältnis von :

400 : 224 : 040 wie 2 : 8 : 2

Zwischen 400 und 040 kann nicht unterschieden werden. Nach Übereinkunft wählt man die Achsen im $GdFeO_3$-Typ so, daß $a < b$ ist. Somit sind die hkl-Tripel eindeutig den entsprechenden Reflexen zuzuordnen. Aus Abb. 8 wird nun aber ersichtlich, daß der Reflex 400 mit höherer Intensität auftritt als der Reflex 040. Dies wird verständlich, wenn man noch die bei höheren 2 ϑ-Winkeln zu beobachtende $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung der Reflexe berücksichtigt. Die beobachtete

Intensität des Reflexes 400 setzt sich danach zusammen aus der wahren Intensität und der Intensität der α_2-Linie des Reflexes 224.

Durch den Vergleich der Pulveraufnahmen der einzelnen Mischkristalle mit steigendem x konnte die Wanderung der Reflexe, die durch die Änderung der Gitterkonstanten bedingt ist, verfolgt werden. So war es möglich bei allen MK einige Reflexe eindeutig zuzuordnen.

Mit einem Rechenprogramm "Giver" [22] wurden dann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die Gitterkonstanten bestimmt. Eingabedaten waren die $\sin^2\theta$-Werte mit den entsprechenden hkl-Tripel aller eindeutig zugeordneten Reflexe und die groben Gitterkonstanten a, b, c die sich aus den Reflexen 400 , 040 und 004 berechneten. Im allgemeinen genügten drei Verfeinerungszyklen um zu vernünftigen Standardabweichungen zu gelangen.
Abbildung 9 zeigt die Pulveraufnahmen der beiden Endglieder der Mischkristallreihe mit der Zuordnung der hkl-Tripel.

Stellvertretend für alle Präparate der MK-Reihe soll am Beispiel $LaFe_{0,20}Ga_{0,80}O_3$ (s. Tab. 5) eine vollständige Indizierung gegeben werden.

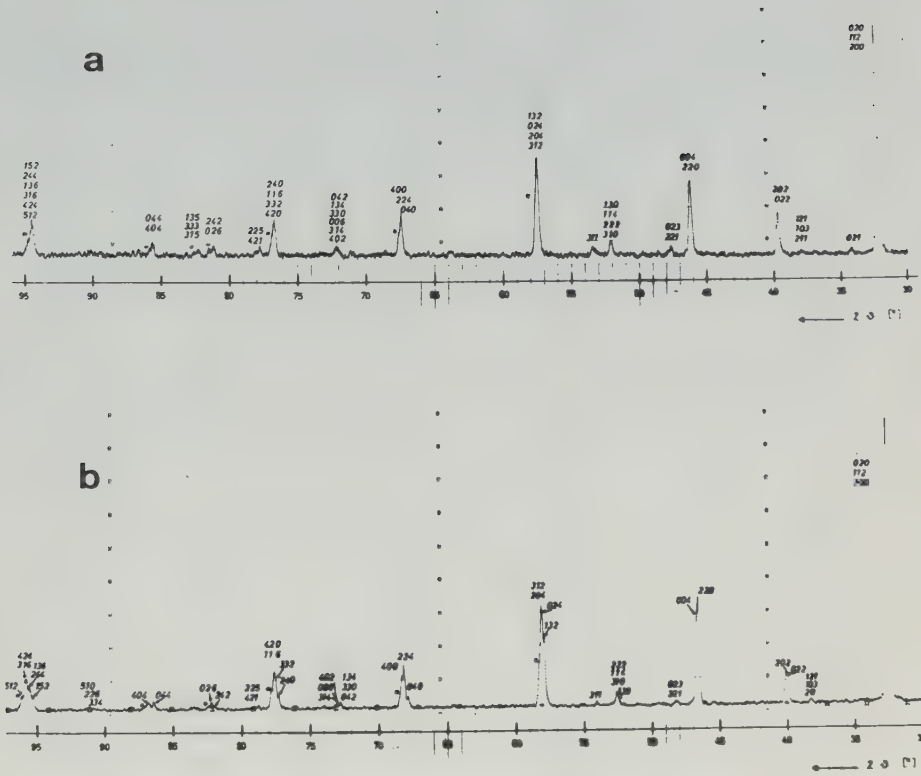


Abbildung 9 : Die Röntgenpulverdiagramme von $LaFeO_3$ a) und $LaGaO_3$ b) mit der Zuordnung der hkl-Tripel.
Die Aufnahme von $LaGaO_3$ entspricht bis auf ganz geringe Unterschiede der von $LaCrO_3$.

* bezeichnen die α_2-Linien

Tabelle 5 : Vollständige Indizierung von $LaFe_{0,20}Ga_{0,80}O_3$. Die Werte I/I_o sind relative Intensitäten bezogen auf den Reflex 112 ≙ I_o = 100. Zur Bestimmung der Intensität wurde die Höhe der Reflexe ausgewertet.

hkl	I/I_o	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ obs.	$\sin^2\vartheta \cdot 10^4$ cal.
110 002	8	389	390 391
111	1	487	487
020			777
112 200	100	778	780 782
021 201	1	877	874 879
121 013 103	2	1071	1070 1073 1074
211			1074
022 202	11	1169	1167 1173
113	1	1270	1268
220 004	33	1557	1559 1562
023 221 203	1	1660	1655 1656 1661
222 114 310	4	1950	1949 1952 1954
311	2	2049	2052
132	25	2333	2333
024 204 312	35	2342	2339 2344 2345
115 313	1	2832	2831 2833
040	4	3103	3106
224	14	3121	3121
400	9	3134	3129
205 401	1	3226	3223 3226
134 330	2	3512	3505 3507
006 314 402	2	3516	3515 3516 3519
240	5	3891	3888
332 116 420	12	3903	3898 3905 3905
421 403	1	4010	4003 4007
242	1	4278	4279
026 206 422	2	4296	4292 4297 4296
315	1	4394	4395
044	3	4666	4668
404	3	4693	4691
423	1	4788	4784
150	1	5045	5049
226 510	1	5078	5074 5083
152	5	5443	5439
244 136 424 316 512	6 9	5454 5471	5450 5458 5467 5469 5473
513	1	5963	5961
440	1	6233	6235
008	1	6249	6249

2.2.2. Gitterkonstanten in der MK-Reihe $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

In Tabelle 6 sind die errechneten Gitterkonstanten aufgeführt. Mit aufgenommen sind die Gesamtzahl der vermessenen Reflexe (N) und die Zahl der zur Verfeinerung benützten Reflexe (N'). Die Zahlen in Klammern sind Standardabweichungen bezogen auf die letzte angegebene Stelle.

Tabelle 6 : Gittergrößen im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$.
Die mit * gekennzeichneten Werte sind Literaturwerte [10, 19]

x	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$c/2\cdot\sqrt{2}$[Å]	V [Å^3]	N	N'
1.00 *	5.553(2)	5.563(2)	7.867(3)	5.563	243.02		
1.00	5.553(1)	5.564(1)	7.851(1)	5.551	242.59	86	18
0.80	5.546(1)	5.554(2)	7.844(5)	5.547	241.59	43	8
0.60	5.537(1)	5.544(1)	7.830(4)	5.537	240.37	40	10
0.40	5.517(1)	5.538(1)	7.810(3)	5.523	238.62	41	12
0.20	5.507(1)	5.529(1)	7.795(2)	5.511	237.34	36	16
0.10	5.500(1)	5.526(1)	7.781(3)	5.502	236.49	39	20
0.05	5.493(1)	5.522(1)	7.774(4)	5.497	235.78	39	22
0.00	5.490(1)	5.521(1)	7.770(2)	5.494	235.51	58	26
0.00 *	5.494	5.519	7.770	5.494	235.60		

Die gemessenen Gitterkonstanten der Endglieder der MK-Reihe stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Bemerkenswert ist, daß die Werte für die a-Achse und die c-Achse bei gleichem x sich, im Rahmen der Messgenauigkeit, um den Faktor $\sqrt{2}/2$ unterscheiden (Ausnahme der Literaturwert für $LaFeO_3$).

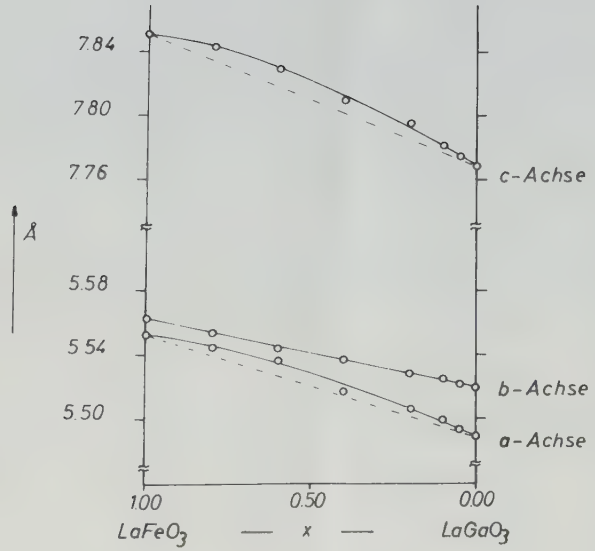


Abbildung 10 : Gang der Gittergrößen a, b, c der $LaFe_xGa_{1-x}O_3$-MK mit der Zusammensetzung x

Wie aus der graphischen Darstellung der Gitterkonstanten in Abb. 10 ersichtlich ist, liegen die gefundenen a- und c-Werte nicht auf einer Vegardschen Geraden (gestrichelte Linie). Für die b-Werte ist dagegen keine Abweichung zu erkennen.

2.3. Phasenumwandlungen

2.3.1. Hochtemperatur-Guinier-Aufnahmen

Mehrere Autoren berichten mit zum Teil widersprüchlichen Angaben über Phasenumwandlungen von $LaFeO_3$ und $LaGaO_3$ bei höheren Temperaturen. Genauere Untersuchungen, die insbesondere die Zusammenhänge mit der gegebenen Kristallstruktur herstellen können, stehen noch aus [23, 3, 7]. Zur Überprüfung der Literaturangaben wurden in einer Guinier-Lenné-

Kamera sowohl $LaFeO_3$ als auch $LaGaO_3$ im Temperaturbereich von 20°C bis 1200°C vermessen. Ausgewertet wurden die mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung aufgenommenen Filme mit einem Rechnerprogramm "Guinier" [24]. Tabelle 7 stellt die hier erzielten Ergebnisse denen anderer Autoren gegenüber.

Tabelle 7 : Die Umwandlungstemperaturen T_1 (orthorhombisch - rhomboedrisch) und die Gitterkonstanten der Hochtemperaturphasen von $LaFeO_3$ und $LaGaO_3$.
Das Volumen der hexagonalen Zelle entspricht dem dreifachen Volumen der rhomboedrischen Zelle.

	rhomboedrisch ab T_1 [°C]	einfach-primitive rhomboedrische Zelle mit z = 2			hexagonale Aufstellung z = 6			Literatur
		a [Å]	α [°]	V [Å^3]	a [Å]	c [Å]	V [Å^3]	
$LaFeO_3$	1013±5	5.58_5	60.3	124.04	5.61_1	13.65	372.12	diese Arbeit
	>980							[23]
	~980	5.60_0	60.3	125.02	5.62_5	13.69	375.12	[3]
$LaGaO_3$	137±5	5.47_3	60.4	117.03	5.50_9	13.36	351.08	diese Arbeit
	>875							[23]
	~900	5.54_4	60.4	121.58	5.57_8	13.54	364.84	[7]
	~880	5.53_8	60.3	120.92	5.56_3	13.53	362.62	[3]

Die Hochtemperatur-Modifikationen beider Präparate ergeben die gleiche Abfolge der Röntgenreflexe. Beide lassen sich rhomboedrisch indizieren. Auf den Filmen sind neben der Umwandlung orthorhombisch-rhomboedrisch keine weiteren Phasenumwandlungen zu erkennen. Für $LaFeO_3$ stimmen die aus den Filmdaten gewonnenen Ergebnisse gut mit denen der Literatur überein. Erstaunlich ist jedoch, daß keiner der Autoren, die sich mit den Phasenumwandlungen von $LaGaO_3$ befaßt haben, den bei 137°C liegenden Umwandlungspunkt erfaßt haben. Das auf röntgenographischem Wege erhaltene Ergebnis wird auch noch durch die nachfolgend beschriebene DTA-Messung bestätigt.

2.3.2. Differentialthermoanalyse (DTA)

Es erschien zu aufwendig sämtliche MK der Reihe $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ röntgenographisch bei höheren Temperaturen zu untersuchen. Als Ersatz bietet sich dafür die Differentialthermoanalyse (DTA) an.
Kristallographische Umwandlungen geben sich in der DTA nicht immer zu erkennen. Am bekanntesten ist wohl das Beispiel der irreversiblen Umwandlung der TiO_2-Phasen Anatas → Rutil. Gleiches gilt auch für sehr langsam verlaufende reversible Übergänge.
Die Phasenübergänge der einzelnen Glieder der untersuchten MK-Reihe sind jedoch in der DTA deutlich zu erkennen.
Alle Glieder der beschriebenen MK-Reihe absorbieren reversibel beim Stehen an der Luft CO_2 und Feuchtigkeit. Um nun auszuschließen, daß durch die Abspaltung von CO_2 und H_2O die DTA-Messung verfälscht wird, sind alle Proben vor der eigentlichen Messung im Platintiegel im DTA-Ofen im getrockneten und gereinigten Argonstrom bei 1000°C ausgeglüht worden. Erst nach der Abkühlung der Proben im Schutzgasstrom wurde dann mit der Messung begonnen. Nähere Angaben zum Messverfahren finden sich im Kapitel C 8.

2.3.3. Ergebnisse der DTA-Untersuchungen

In Abbildung 11 sind die Umwandlungstemperaturen T_1 gegen den Molenbruch x aufgetragen. Die Werte lassen keine strenge Linearität zwischen den Umwandlungstemperaturen und x erkennen. Hier zeigt sich deutlich eine Parallele zum Gang der Gitterkonstanten in der MK-Reihe (vg. dazu Abb. 10).

Alle Umwandlungen sind reversibel. Beim Aufheizen gibt sich die Strukturänderung durch einen endothermen Peak, beim Abkühlen durch einen exothermen Peak zu erkennen.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß im DTA-Diagramm von $LaFeO_3$ bei 436 ± 5° ein weiterer allerdings sehr schwacher beim Aufheizen endothermer Peak beobachtet wird. Auch diese

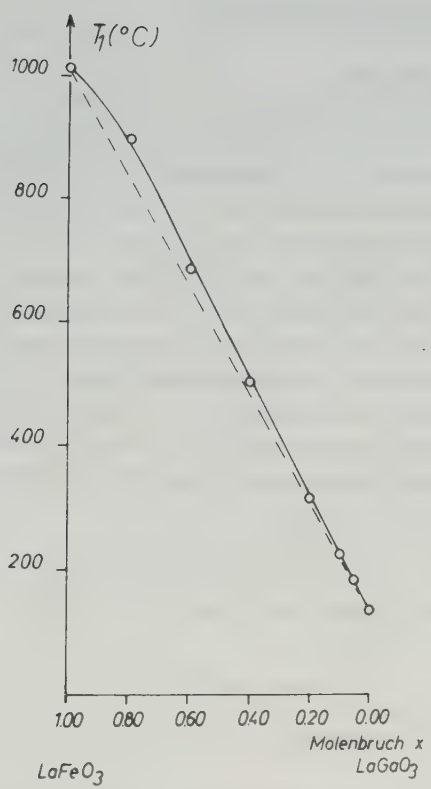


Abbildung 11 : Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur der $LaFe_xGa_{1-x}O_3$-MK von der Zusammensetzung x

Umwandlung ist reversibel. Jedoch läßt sich auf den Röntgenfilmen bei der gegebenen Temperatur keine Veränderung der Lage bzw. der Intensität der Reflexe feststellen. Um welchen Vorgang es sich hierbei handelt ist noch nicht geklärt.

2.4. Magnetische Messungen

2.4.1. Allgemeines

Mit der unter [25] beschriebenen Magnetwaage wurden die magnetischen Suszeptibilitäten sämtlicher Präparate der MK-Reihe nach der Zylindermethode von Gouy bestimmt. Dabei konnte im Temperaturbereich von 77 K bis 450 K kontinuierlich bei allen Temperaturen und bei zyklisch wechselnden Feldstärken von ca. 2 - 10 Oe gemessen werden. Die Variation der Feldstärke war erforderlich, weil insbesondere die eisenreiche Seite der MK-Reihe feldstärkenabhängige Suszeptibilitäten aufwies. Diese wurden auf $1/H = 0$ extrapoliert.
Bei der Berechnung der Molsuszeptibilitäten χ_{Fe} wurden die diamagnetischen Inkremente nach Selwood berücksichtigt.

Um innerhalb der MK-Reihe die Ergebnisse vergleichen zu können war es nötig die Werte auf 1 Mol Fe umzurechnen. Konnte im $1/\chi$-T-Diagramm lineare Abhängigkeit nach dem Curie-Weiss'schen Gesetz

$$1/\chi_{Fe} = \frac{-\theta}{C} + \frac{1}{C} \cdot T$$

bzw. für das daraus berechnete magnetische Moment μ_{CW}

$$\mu_{CW} = 2.83 \cdot \sqrt{\chi \cdot (T - \theta)}$$

beobachtet werden, so wurde mit einer Ausgleichsrechnung die bestangepaßte Gerade ermittelt. Mit aufgenommen in die Tabelle 8 ist eine Temperatur T_C oberhalb der keine Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität mehr beobachtet werden konnte.

2.4.2. Ergebnisse der magnetischen Messungen

Abbildung 12 und Tabelle 8 geben einen Überblick über die gewonnenen Suszeptibilitäten und den daraus errechneten magnetischen Größen.

Tabelle 8 : Die magnetischen Größen im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20	0.10	0.05	Theorie für[+] $5\ e_o^-$
T_C [K]	*	*	460	230				
T_N [K]	738*	*	360					
θ [K]				-330	-166	-70	-50	
C				3.23_3	3.36_5	3.87_3	3.98_9	4.37_6
μ_{eff} [B.M.]								
100 [K]	1.21	1.44	2.04	2.87	3.30	4.26	4.80	5.92
200 [K]	1.79	2.06	2.66	3.20	3.81	4.72	5.06	5.92
300 [K]	2.17	2.49	3.02	3.50	4.13	4.98	5.23	5.92
400 [K]	2.55	2.89	3.25	3.74	4.51	5.16	5.33	5.92
μ_{CW} [B.M.]								
100 [K]						5.52	5.64	5.92
200 [K]					5.18	5.48	5.65	5.92
300 [K]				5.05	5.15	5.52	5.65	5.92
400 [K]				5.06	5.18	5.58	5.65	5.92

* die Werte liegen außerhalb des Messbereichs

* Literaturwert [5]

[+] berechnet nach $\mu_{so} = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)}$

Alle MK im Bereich $1.00 \geq x \geq 0.60$ zeigen eine Feldtärkenabhängigkeit der Suszeptibilitäten, die mit steigender Temperatur zwar geringer wird, aber im gesamten Temperaturbereich nicht verschwindet. Auffallend sind für $LaFeO_3$ und den MK mit $x = 0.80$ die niederen χ_{Fe}-Werte und ihre sehr geringe Temperaturabhängigkeit. Nach TREVES [5] soll der Néelpunkt von $LaFeO_3$ bei 738 K liegen.

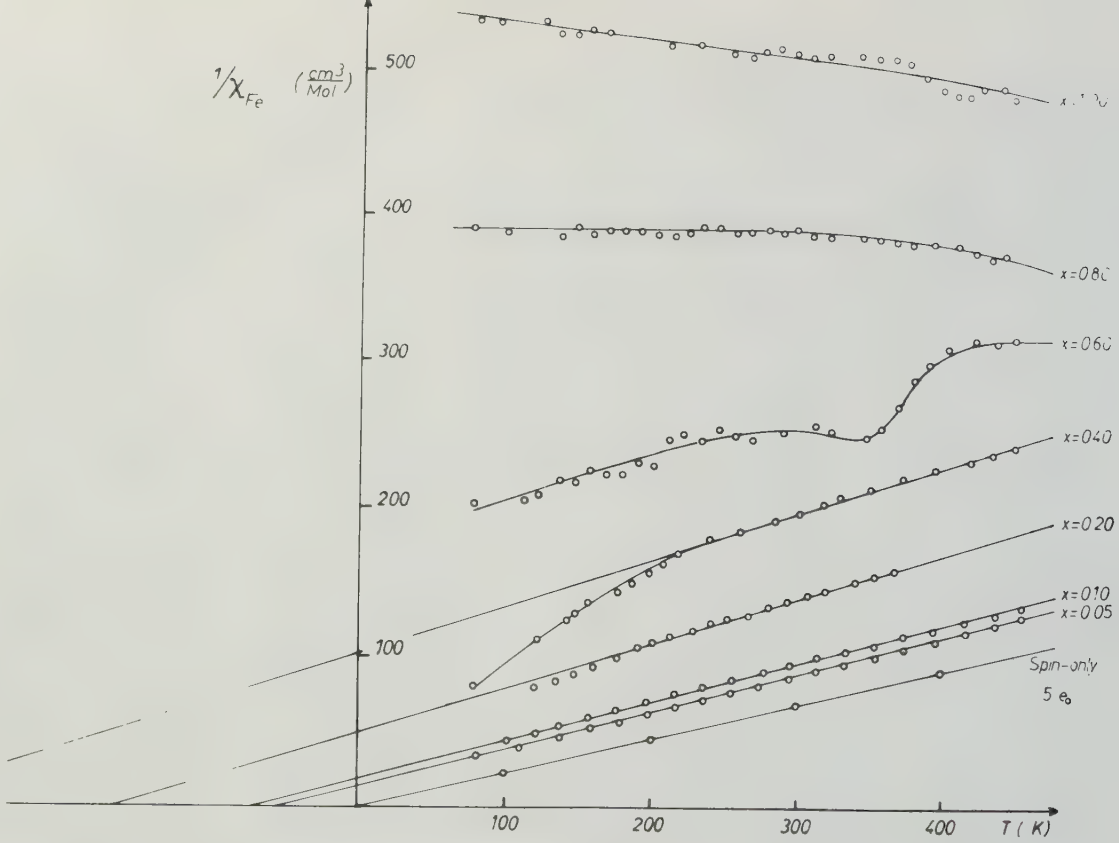


Abbildung 12 : Die reziproke Molsuszeptibilität $1/\chi_{Fe}$ im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

Eine gewisse Sonderstellung nimmt der MK mit x = 0.60 ein. Bei ihm deutet sich ein Néelpunkt bei T_N = 360 K an. Die Suszeptibilitäten bleiben aber über den Néelpunkt hinaus noch feldstärkenabhängig.

Für den MK $LaFe_{0,40}Ga_{0,60}O_3$ wird ein Néelpunkt nicht mehr beobachtet. Unterhalb 230 K ist die $1/\chi_{Fe}$-Kurve zur Abszisse hin gekrümmt, wie bei einer ferrimagnetischen Substanz. Oberhalb T_C = 230 K verschwindet die bis dahin beobachtete Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität und die $1/\chi_{Fe}$-Kurve läßt sich mit dem Curie-Weiss'schen Gesetz beschreiben. Die paramagnetische Curietemperatur θ nimmt allerdings einen hohen Wert an. θ_C = -330 K.

Für die Präparate mit der Zusammensetzung $0.20 \geq x \geq 0,05$ wurde keine Feldstärkenabhängigkeit mehr beobachtet. Die $1/\chi_{Fe}$-Kurven ließen sich über den gesamten Temperaturbereich mit dem Curie-Weiss'schen Gesetz beschreiben, wobei mit zunehmender diamagnetischer Verdünnung die θ-Werte immer kleiner werden. Aber selbst der schon sehr stark verdünnte MK mit nur 0.05 Mol Fe ergibt noch einen verhältnismäßig hohen θ-Wert von θ_C = -50 K und das nach Curie-Weiss berechnete Moment liegt mit μ_{CW} = 5.65 BM beträchtlich unter dem spin-only-Wert von 5.92 BM.

2.5. Die IR-Spektren

2.5.1. Allgemeines

In Festkörpern vom kubischen Perowskittyp ABO_3 (Raumgruppe O_h^1) mit regulären Oktaedern sind vier Schwingungen zu erwarten [26], die sich näherungsweise wie folgt einteilen und beschreiben lassen:

ν_1 (F_{1u}) Valenzschwingung eines BO_6-Oktaeders

ν_2 (F_{1u}) Deformationsschwingung O - B - O

ν_3 (F_{1u}) Gitterschwingung des BO_6-Gerüstes gegen die A-Ionen

ν_4 (F_{2u}) Deformationsschwingung O - B - O

Die Schwingung ν_4 ist IR-inaktiv und kann daher nicht beobachtet werden. Auf Grund zahlreicher Untersuchungen an Perowskiten kann die ungefähre Bandenlage abgeschätzt werden [27]. Bei Wellenzahlen von 1000 cm^{-1} bis 500 cm^{-1} treten im allgemeinen B-O-Streckschwingungen auf. Gitterschwingungen sind relativ energiearm und sind deshalb unter 300 cm^{-1} gelegen. Im mittleren Bereich 500 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} treten Deformationsschwingungen O - B- O auf.

2.5.2. Ergebnisse

Von allen Verbindungen wurden KBr-Presslinge hergestellt und im IR-Bereich von 4000 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} vermessen. Abbildung 13 gibt die Abhängigkeit der Bandenlage von der Zusammensetzung x wieder. In Tabelle 9 wird eine Zuordnung gegeben die der oben aufgeführten Einteilung entspricht.

Deutlich erkennbar verschiebt sich das Maximum der Bande ν_1. Liegt es bei $LaGaO_3$ bei etwa 615 cm^{-1} so wandert es mit steigendem x nach niederen Wellenzahlen um für $LaFeO_3$ den Wert 545 cm^{-1} zu erreichen.

Sowohl die Schwingung ν_1 als auch ν_2 sollten bei einem orthorhombisch verzerrten Perowskit der Symmetrie D_{2h}^{16} wie sie im $LaFeO_3$ und im $LaGaO_3$ vorliegen je dreifach aufspalten. Durch Schultern bei beiden Banden ist eine Aufspaltung auch angedeutet.
Da das derzeitig zur Verfügung stehende experimentelle Material sehr spärlich ist und auch die theoretischen Grundlagen auf diesem Gebiet noch nicht genügend gesichert sind, sollen die Ergebnisse hier nicht weiter diskutiert werden.
Die Schwingung ν_3 wird nicht beobachtet, da sie als Gitterschwingung in einem Bereich erscheint der meßtechnisch nicht erfaßt wurde.

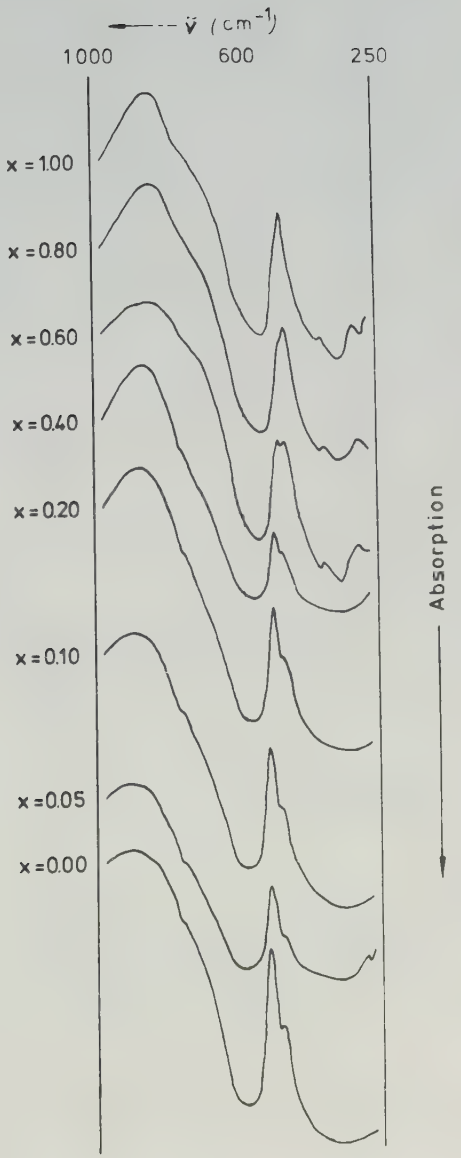


Abbildung 13 : Die IR-Spektren im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

Tabelle 9 : Zuordnung der beobachteten Bandenlagen der IR-Schwingungen im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

x	ν_1 B-O [cm^{-1}]		ν_2	O-B-O [cm^{-1}]	
1.00[4]	558		400,373S,	358st, 345S,	287S
1.00	770S 545sst		405	345st	280
0.80	770S 555sst		405	355st	275
0.60	770S 565sst	508S	408	360st	280
0.40	770S 580sst	510S		~350b	
0.20	770S 595sst	510S		~350b	
0.10	770S 600sst	510S		~350b	
0.05	770S 605sst	510		~350b	
0.00	770S 615sst	515		~350b	
0.00[27]	610sst	575S,480S,420S,		390,320S,290S	

sst: sehr stark; st: stark; S: Schulter; b: sehr breit aber stark

2.6. Die Elektronenspektren

2.6.1. Allgemeines

Reflexionsspektren von Ionen der Elekrtonenkonfiguration d^5 (high-spin) wie Mn(II) und Fe(III) sind von Interesse, denn wie aus der Ligandenfeldtheorie hervorgeht, sind für diese Konfiguration keine d-d-Übergänge erlaubt. Werden trotz des Verbotes Banden beobachtet, so sind es entweder Interkombinationsbanden oder die Banden müssen Chargetransfer Übergängen zugeordnet werden. Über die Mn(II)-Verbindungen liegen umfangreiche Untersuchungen vor.

Sämtliche möglichen Sextett-Quartett-Übergänge konnten beim Mn^{2+}-Ion beobachtet und eindeutig zugeordnet werden [28]. Es erscheint daher sinnvoll die bei den Manganverbindungen gewonnenen Ergebnisse auf die Eisenverbindungen zu übertragen.

Das freie Fe^{3+}-Ion besitzt als Grundzustand einen $^6S_{5/2}$-Zustand. Im Oktaederfeld wird daraus ein $^6A_{1g}$ $(t_{2g}^3 e_g^2)$-Term. Die nächst höheren Terme sind alles Quartettfolgeterme. Abbildung 14 zeigt das Orgeldiagramm für d^5-konfigurierte Ionen.

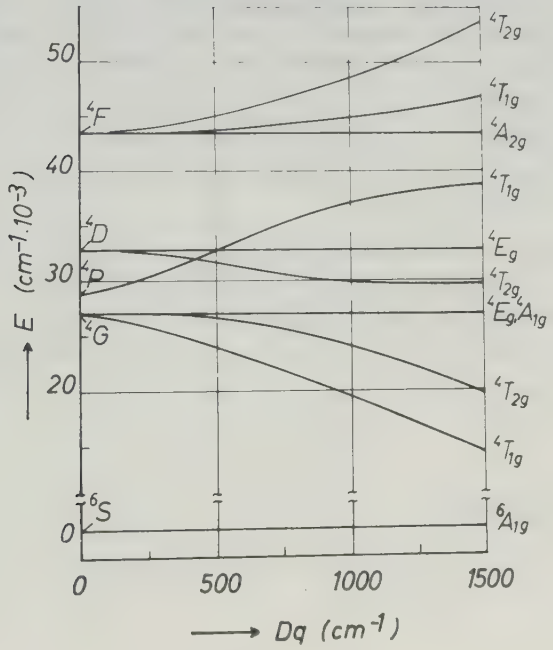


Abbildung 14 : Termdiagramm nach ORGEL für ein $3d^5$-System

Die ersten drei Banden entsprechen folgenden Übergängen:

$$^6A_{1g}\ (t_{2g}^3 e_g^2) \longrightarrow {}^4T_{1g}\ (t_{2g}^4 e_g) \qquad \text{I}$$

$$^6A_{1g}\ (t_{2g}^3 e_g^2) \longrightarrow {}^4T_{2g}\ (t_{2g}^4 e_g) \qquad \text{II}$$

$$^6A_{1g}\ (t_{2g}^3 e_g^2) \longrightarrow {}^4A_{1g}/{}^4E_g\ (t_{2g}^3 e_g^2) \qquad \text{III}$$

Die Übergänge (I) und (II) sind Übergänge vom e_g-Niveau ins t_{2g}-Niveau unter Spinumkehr, wobei im Fall (II) noch höhere Terme mit berücksichtigt werden müssen. Im Energiediagramm liegen die t_{2g}-Niveaus zwar tiefer als die e_g-Niveaus, bei einem Elektronenübergang muß aber die Spinpaarungsenergie aufgewendet werden. Diese ist aber erheblich größer als die freiwerdende Ligandenfeldaufspaltungenergie 10 Dq.
Bandenübergänge (I) und (II) sind abhängig von der Größe 10 Dq. Mit steigender Ligandenfeldstärke nimmt die Energie des Überganges ab.

Der Übergang (III) entspricht einer Spinumkehr im t_{2g}-Niveau. Im Gegensatz zu (I) und (II) kann bei ihm keine Abhängigkeit von der Ligandenfeldstärke 10 Dq beobachtet werden. An dieser Bande kann man deshalb den Nephelauxetischen Effekt studieren.

2.6.2. Ergebnisse

In Abbildung 15 und Tabelle 10 sind die Ergebnisse aufgeführt.

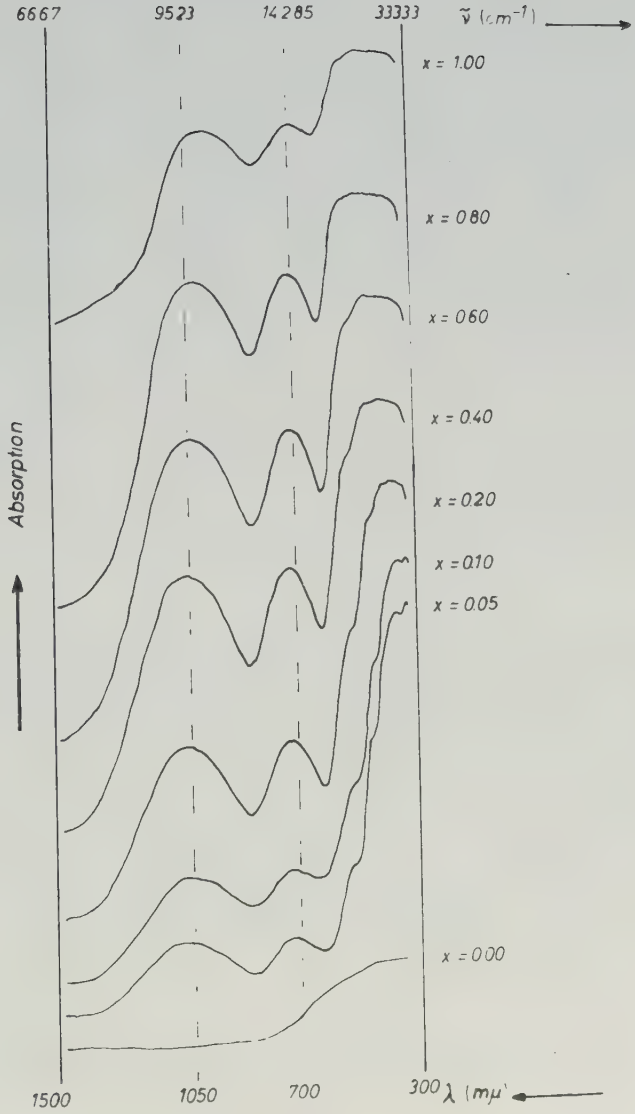


Abbildung 15 : Die Elektronenspektren im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

Tabelle 10 : Zuordnung der beobachteten Banden der Elektronenspektren im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

x	$^6A_{1g}-^4T_{1g}$ [cm^{-1}]	$^6A_{1g}-^4T_{2g}$ [cm^{-1}]	$^6A_{1g}-^4A_{1g}/^4E_g$ [cm^{-1}]	$(^6A_{1g}-^4T_{2g})$* [cm^{-1}]
1.00[4]	10 300	14 100	18 900	21 100
1.00	10 100	14 500	19 200	22 200
0.80	9 800	14 300	19 200	22 600
0.60	9 700	14 200	19 400	22 200
0.40	9 400	14 000	19 300	22 200
0.20	9 300	13 900	19 400	22 500
0.10	9.200	13 900	19 200	22 500
0.05	9.500 b	13 900	18 900	23 300

b: sehr breite und flache Bande ; *: Zuordnung fraglich

Deutlich erkennbar wandern die Banden (I) und (II) bei fallendem x in der Reihe der MK nach niederen Energien. Der Übergang (III) wird beim $LaFeO_3$ überlagert durch den steilen Anstieg, der verursacht wird von Charge-transfer-Übergängen. Mit sinkendem x tritt er jedoch immer deutlicher hervor. Wie erwartet ändert er seine relative Lage nicht. Die bei sehr hohen diamagnetischen Verdünnungen beobachteten zusätzlichen Banden sind den nächst höheren Quartettzuständen zuzuordnen.

3. Das System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$

3.1. Darstellung der Präparate

$LaCrO_3$ und $LaGaO_3$ bilden, wie zu erwarten war, eine lückenlose MK-Reihe. Alle Präparate in der MK-Reihe $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ mit x = 0.00 , 0.05 , 0.10 , 0.20 , 0.40 , 0.60 , 0.80 und 1.00 wurden wie die entsprechenden Fe(III)-Präparate nach der Nitratmethode dargestellt. (Siehe unter C 1.). Zur Reinheitskontrolle kamen die in B 2.1. schon erwähnten Verfahren zur Anwendung.
Zwei Präparatereihen wurden mit verschiedenen Glühzeiten bei gleicher Ofenatmosphäre (Luft) synthetisiert.

Reihe A : Vorglühtemperatur 1000°C - Verweildauer ca. 12 h
Tempertemperatur 1300°C - Verweildauer ca. 72 h

Reihe B : Vorglühtemperatur 1100°C - Verweildauer ca. 9 h
Tempertemperatur 1250°C - Verweildauer ca. 12 h

In Tabelle 11 sind die Darstellungsbedingungen für die zwei Reihen A und B einander gegenübergestellt. Röntgenographisch und optisch erwiesen sich die Präparate der beiden Reihen als homogen (s. jedoch dazu das magnetische Verhalten der Präparate mit x = 0.80 und 0.60 unter 3.4.).

Tabelle 11 : Darstellungsbedingungen und Farben im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$

Reihe A x	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20	0.10	0.05	0.00
Verweildauer im Ofen bei 1000°C	15h	12h	12h	12h	12h	12h	12h	10h
Verweildauer im Ofen bei 1300°C	110h	72h	72h	72h	72h	72h	72h	30h
Farbe	grün —— hellt langsam auf ——————▷ weiß							

Fortsetzung Tabelle 11 :

Reihe B x	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20	0.10	0.05	0.00
Verweildauer im Ofen bei 1100°C	9h	9h	9h	9h	9h	9h	9h	9h
Verweildauer im Ofen bei 1250°C	12h	12h	12h	12h	12h	12h	12h	12h
Farbe	grün —— hellt langsam auf ——————▷ weiß							

3.2. Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen

Nachdem das Indizierungsproblem der Pulveraufnahmen am Beispiel der MK-Reihe $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ gelöst war (vgl. Kapitel B 2.2.1.) bereitete die Auswertung der Röntgendiagramme der hier zu behandelnden Präparate keine Schwierigkeiten mehr, da allen Präparaten eine zu den Eisenpräparaten vergleichsweise hohe Zahl an Reflexen (N') eindeutig den zugehörenden hkl-Tripel zugeordnet werden konnte. Parallel mit der Zahl der auswertbaren Reflexe (N') steigt naturgemäß die Genauigkeit der berechneten Gitterkonstanten, die sich in den kleinen Standardabweichungen zeigt. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die mit einem Rechnerprogramm "Giver" [22]errechneten Gitterkonstanten. Die in Klammern angegebenen Zahlen sind Standardabweichungen bezogen auf die letzte Stelle.

Tabelle 12 : Gittergrößen im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$.
N entspricht der Zahl der vermessenen Reflexe und N' die Zahl der davon zur Rechnung benützten Reflexe.

x	a [Å]	b [Å]	c [Å]	c/2·√2[Å]	V [Å^3]	N	N'
1.00[7]	5.477	5.514	7.755	5.484	234.20		
1.00	5.483(1)	5.514(1)	7.761(1)	5.488	234.20	58	24
0.80	5.484(1)	5.517(1)	7.762(1)	5.489	234.84	31	27
0.60	5.486(1)	5.519(1)	7.762(1)	5.489	235.02	53	26
0.40	5.488(1)	5.520(1)	7.763(1)	5.489	235.16	49	26
0.20	5.490(1)	5.522(1)	7.767(1)	5.492	235.43	46	25
0.10	5.490(1)	5.522(1)	7.768(1)	5.493	235.48	49	26
0.05	5.491(1)	5.522(1)	7.768(2)	5.493	235.52	48	26
0.00	5.490(1)	5.521(1)	7.770(2)	5.494	235.51	58	26
0.00[10]	5.494	5.519	7.770	5.494	235.60		

Der Vollständigkeit halber sei noch ein Indizierungsbeispiel in Tabelle 13 gegeben.

Tabelle 13 : Vollständige Indizierung des MK $LaCr_{0,40}Ga_{0,60}O_3$

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$		hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$	
	obs.	cal.		obs.	cal.
110	393	392	040	3116	3115
002		394	224	3142	3142
111	491	490	400	3155	3152
020	780	779	134	3524	3225
112	787	786	330		3525
200	789	788	314		3543
021	888	877	006	3542	3544
201		887	402		3546
121		1074	240	3903	3903
013	1080	1081	332	3920	3919
211		1081	420	3935	3931
103		1083	116		3936
022	1172	1173	242	4298	4297
202	1182	1182	026	4327	4323
220	1568	1567	422		4325
004	1576	1575	206		4332
023	1667	1665	044	4688	4690
221		1665	404	4729	4728
203	1675	1674	334	5104	5101
130	1949	1949	510	5125	5120
222	1962	1961	152	5456	5458
114	1969	1976	244	5486	5478
310		1968	136		5494
311	2068	2066	424	5507	5506
132	2344	2343	316		5512
024	2355	2354	512		5512
312	2364	2362	440	6270	6267
204		2363	008	6301	6301

Alle drei Gitterkonstanten ändern sich, soweit man dies innerhalb der Genauigkeit der Werte beurteilen kann, linear mit der Zusammensetzung x (vgl. Abb. 16) und zwar nehmen die Konstanten und damit auch die Zellvolumina von $LaCrO_3$ mit sinkendem x zum $LaGaO_3$ hin geringfügig zu. Dies entspricht dem sehr geringen Unterschied der Ionenradien nach den Angaben von SHANNON und PREWITT [18], nämlich $r_{Cr^{3+}}$ = 0.615 Å und $r_{Ga^{3+}}$ = 0.620 Å, während nach den Werten von AHRENS die Cr(III)-Verbindung ($r_{Cr^{3+}}$ = 0.63 Å) die größeren Gitterdimensionen haben sollte als die entsprechende Ga(III)-Verbindung ($r_{Ga^{3+}}$ = 0.62 Å). Erwähnt sei, daß auch in dieser MK-Reihe der Wert $c/2\cdot\sqrt{2}$ nur ganz geringfügig größer ist als die a-Achse und deutlich kleiner als die b-Achse.

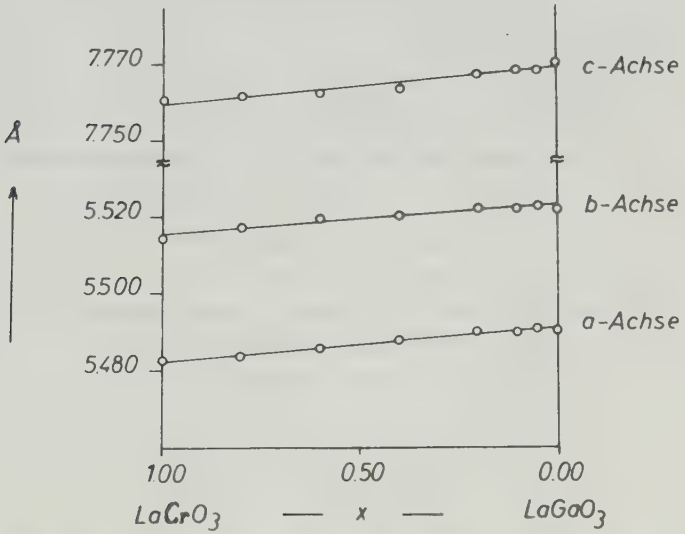


Abbildung 16 : Gang der Gitterkonstanten im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x

3.3. Phasenumwandlungen im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$

Analog dem System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ wird auch im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ eine Hochtemperaturmodifikation beobachtet. Ein Vergleich der Linienabfolge der HT-Modifikationen der Cr-haltigen MK-Reihe auf einem Guinier-Lenné-Film erbrachte völlige Übereinstimmung mit denen der HT-Modifikationen der Verbindungen $LaFeO_3$ und $LaGaO_3$. So tritt wie schon aus der Literatur bekannt ist, $LaCrO_3$ ab $T_1 = 260^oC$ [3] in einer rhomboedrischen HT-Modifikation auf. Die rhomboedrischen Gitterkonstanten berechnen sich für das hier untersuchte Präparat bei 400^oC zu

$$a = 5.48_0 \text{ Å} \qquad \alpha = 60.51^o$$

und das Zellvolumen zu

$$V = 117.62 \text{ Å}^3 \quad (z = 2) .$$

Für die hexagonale Aufstellung gilt

$$a = 5.52_2 \text{ Å} , \quad c = 13.37 \text{ Å} , \quad V = 352.87 \text{ Å}^3 .$$

Die ermittelten Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. ($a = 5.47_4$ Å , $\alpha = 60.68^o$ bei 260^oC [3]).

Zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen der MK-Reihe war wieder die DTA die geeignete Methode. Entsprechend den Eisenpräparaten gab sich die Umwandlung orthorhombisch - rhomboedrisch durch einen beim Aufheizen endothermen Peak zu erkennen. Alle beobachteten Umwandlungen verliefen reversibel.

Da die Umwandlungstemperaturen bei der Verbindung $LaGaO_3$ mit 137^oC (s. Kap. 2.3.3.) tiefer als die der Cr-Verbindung $LaCrO_3$ liegt, war zu erwarten, daß in der MK-Reihe $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ mit kleiner werdendem x die Umwandlungstemperaturen abnehmen. Dies hat sich auch bestätigt. (S. Tab. 14).

Wie aus Abbildung 17 ersichtlich ist, besteht aber ähnlich wie in dem entsprechenden System mit Fe(III) kein streng linearer Zusammenhang zwischen T_1 und der Zusammensetzung x.

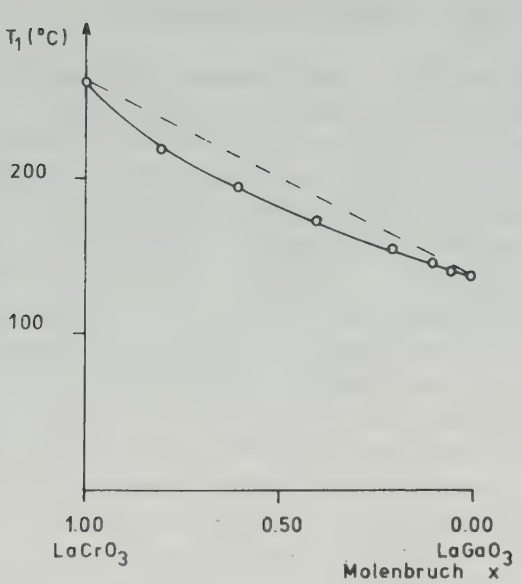


Abbildung 17 : Die Umwandlungstemperaturen T_1 im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x

Tabelle 14 : Die Umwandlungstemperaturen T_1 (orthorhombisch-rhomboedrisch) und die Gitterkonstanten der Hochtemperaturphasen von $LaCrO_3$ und $LaGaO_3$

	rhomboedrisch ab T_1 [°C]	einfach-primitive rhomboedrisch Zelle mit z = 2			hexagonale Aufstellung z = 6			Literatur
		a [Å]	α [°]	V [Å^3]	a [Å]	c [Å]	V[Å^3]	
$LaCrO_3$	260±5	5.48_0	60.5	117.62	5.52_2	13.37	352.87	diese Arbeit
	260	5.47_4	60.7	117.76	5.53_0	13.34	353.28	[3]
	~270							[9]
$LaGaO_3$	137±5	5.47_3	60.4	117.03	5.50_9	13.36	351.08	diese Arbeit
	>875							[23]
	~900	5.54_4	60.4	121.58	5.57_8	13.54	364.84	[7]
	~880	5.53_8	60.3	120.92	5.56_3	13.53	362.62	[3]

3.4. Ergebnisse der magnetischen Messungen

Wie im System $LaFeO_3$ - $LaGaO_3$ erwiesen sich auch in der MK-Reihe mit Cr(III) die Suszeptibilitäten unabhängig von den Präparationsbedingungen mit Ausnahme der beiden MK mit $x = 0.80$ und 0.60 . Während die beiden MK der Reihe A (längere Glühzeiten und höhere Endtemperatur im Ofen) jeweils einen scharf ausgeprägten Néelpunkt bei 214 K ($x = 0.80$) bzw. bei 138 K ($x = 0.60$) im $1/\chi$-T-Diagramm aufweisen, ist dies bei den entsprechenden MK der Reihe B nicht der Fall. Der Kurvenverlauf im $1/\chi$-T-Diagramm ist unregelmäßig und erweckt zumindest bei dem MK mit $x = 0.80$ den Anschein als ob zwei Néelpunkte nebeneinander auftreten. Möglicherweise verursacht die Präparation bei kurzer Glühdauer eine "Cluster-Bildung". Mit "Cluster" sollen Bereiche in einem Kristall bezeichnet werden, die an einer Komponente Cr(III) bzw. Ga(III) angereichert sind. Diese Cluster müssen einerseits so groß sein, daß in ihnen magnetische Kopplungen über größere Bereiche möglich sind, deren Zusammenbruch sich dann in Néelpunkten zu erkennen gibt, andererseits dürfen diese Cluster nicht so groß sein, daß sie sich auf den Zählrohraufnahmen bzw. in der DTA zu erkennen geben, denn nach den röntgenographischen - und den DTA-Untersuchungen sind sämtliche MK der Reihen A und B als homogen anzusehen, wohingegen nach dem magnetischen Verhalten zu urteilen zumindest die MK mit $x = 0.80$ und 0.60 der Reihe B als inhomogen zu betrachten sind. Deshalb sind die Werte für die MK der Reihe A insgesamt als die verlässigeren anzusehen.

Abbildung 18 und 19 zeigen für die beiden Reihen A und B den Kurvenverlauf im $1/\chi$-T-Diagramm.
In Tabelle 15 sind die erhaltenen Messwerte und die daraus berechneten magnetischen Kenngrößen für beide Reihen zusammengestellt.

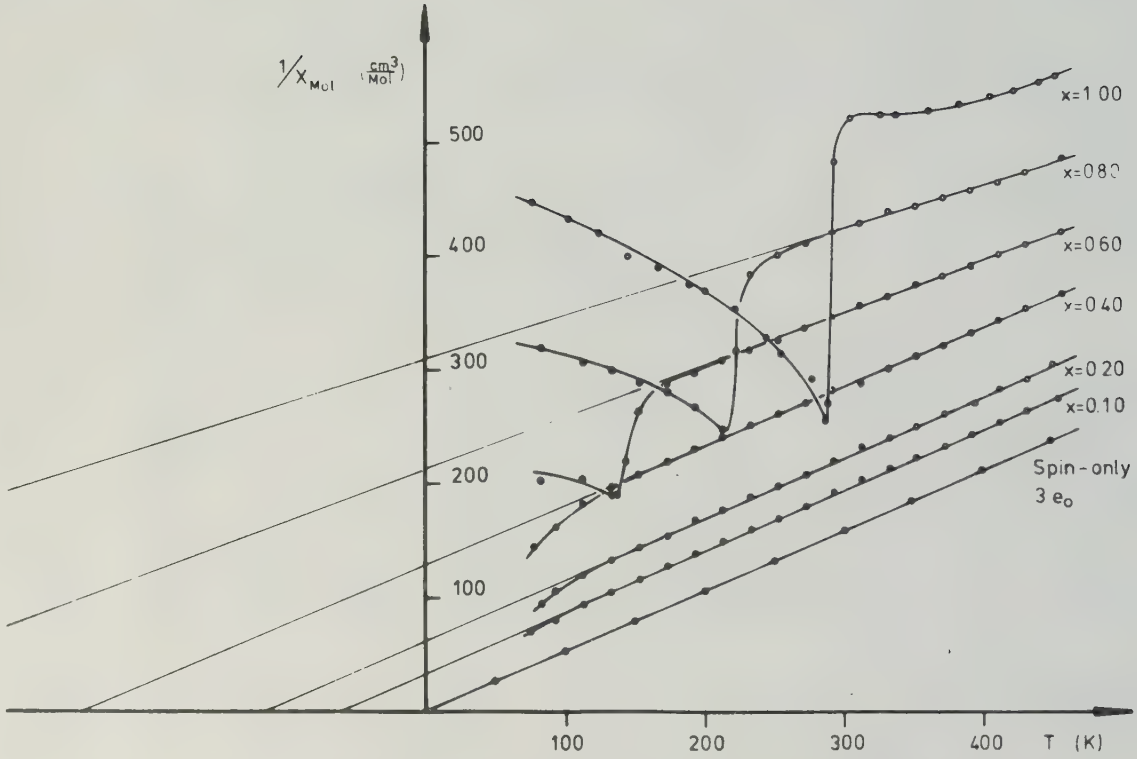


Abbildung 18 : Die reziproke Molsuszeptibilität $1/\chi_{Mol}$ im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$
- Reihe A -

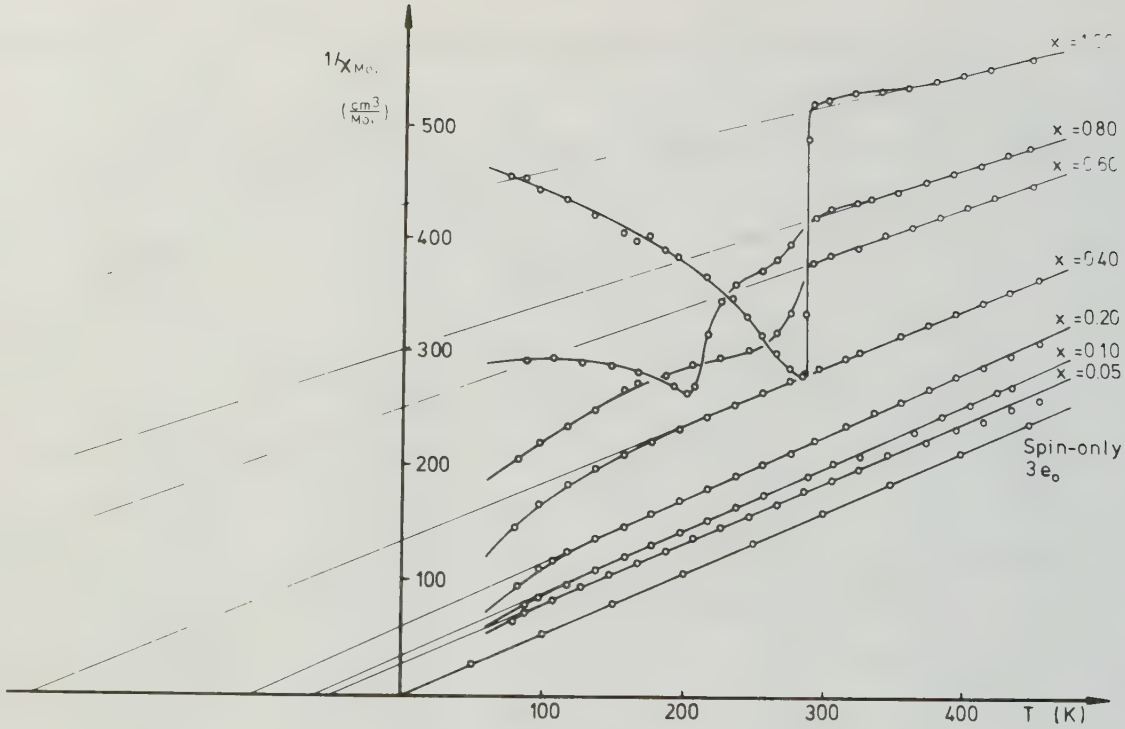


Abbildung 19 : Die reziproke Molsuszeptibilität $1/\chi_{Mol}$ im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$
- Reihe B -

Tabelle 15 : Die magnetischen Kenngrößen in der MK-Reihe $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ für die beiden Reihen A und B.
Die Werte in Klammern beziehen sich auf die Reihe B. T_C ist die Temperatur ab der keine Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität mehr beobachtet wird.

x	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20	0.10	0.05	Theorie für $3e_o^-$ +)
T_C [K]	290	253	<153					
T_N [K]	286 282*	214	138					
θ [K]	-800*	-774	-443	-245(-273)	-115(-109)	-58(-60)	(-50)	
C	2.41*	2.53	2.08	1.92(1.99)	1.87(1.80)	1.85(1.82)	(1.88)	1.88
μ_{eff} [K]								
93[K]	1.26	1.54	1.94	2.15(2.17)	2.67(2.66)	3.08(3.03)	(3.18)	3.87
193[K]	2.02	2.43	2.28	2.59(2.61)	3.06(3.05)	3.35(3.33)	(3.46)	3.87
293[K]	2.21	2.36	2.60	2.89(2.87)	3.27(3.25)	3.50(3.48)	(3.59)	3.87
393[K]	2.41	2.62	2.84	3.07(3.08)	3.41(3.37)	3.59(3.56)	(3.70)	3.87
μ_{CW} [K]								
93[K]						3.92(3.85)	(3.91)	3.87
193[K]			4.13	3.90	3.86(3.80)	3.81(3.78)	(3.87)	3.87
293[K]			4.12	3.91(3.98)	3.85(3.80)	3.82(3.81)	(3.88)	3.87
393[K]			4.13	3.91(3.99)	3.87(3.80)	3.85(3.81)	(3.92)	3.87

* Literaturwert [12]

+) berechnet nach $\mu_{so} = 2\sqrt{S(S+1)}$

Bemerkenswert ist, daß der im reinen $LaCrO_3$ sehr scharf ausgeprägte Néelpunkt bei 286 K sich auch noch bei den MK mit x = 0.80 und 0.60 (Reihe A) deutlich zeigt, wenn er auch zu tieferen Temperaturen hin verschoben ist. Im MK mit x = 0.40 , dessen Suszeptibilität im gesamten Messbereich feldstärkenunabhängig ist, deutet das Abbiegen der $1/\chi$-T-Geraden ab ca. 130 K möglicherweise daraufhin, daß auch hier noch ein Néelpunkt bei tieferen Temperaturen zu erwarten ist. Die $1/\chi$-T-Kurven der stark diamagnetisch verdünnten MK mit x = 0.10 und 0.05 verlaufen im oberen Temperaturbereich gut geradlinig. Die θ-Werte sind niedrig und die daraus berechneten μ_{CW}-Werte entsprechen praktisch den theoretischen spin-only-Werten für Chrom(III). Aber auch bei diesen Kurven ist bei tiefen Temperaturen eine schwache Krümmung zur T-Achse hin noch deutlich zu erkennen.
Im Zusammenhang mit den Ergebnissen an den MK-Reihen $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ und $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$ wird in Kapitel B 6. auch auf den beobachteten Magnetismus der Reihe $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ und insbesondere auf den merkwürdigen Verlauf der $1/\chi$-Kurve von $LaCrO_3$ noch näher eingegangen werden.

3.5. Die IR-Spektren

Wie schon in Kapitel B 2.5.1. dargelegt sind für Perowskite vom Typ ABO_3 drei IR-aktive Schwingungen zu erwarten. Aus meßtechnischen Gründen kann die Gitterschwingung ν_3 nicht erfaßt werden. Die an KBr-Presslingen gewonnenen Bandenlagen im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ und deren Zuordnung sind in Tabelle 16 zusammengestellt. Abbildung 20 faßt die Ergebnisse graphisch zusammen.

Tabelle 16 : Die IR-Spektren der Mischkristallreihe $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ [cm^{-1}]

x	ν_1 B-O [cm^{-1}]	ν_2 O-B-O [cm^{-1}]					
1.00[4]	675S,630			425	372	343S	
1.00	615		440S	410	370	325	275
0.80	630		440	410	375S	330	270
0.60	620			405		315	
0.40	615			~400b		310S	
0.20	610	515S		375b		300S	
0.10	610	515S		360b		300S	
0.05	605	515S		350b			
0.00	615	515S		350b		300b	
0.00[27]	610	575S	480S	420S	390	320S	290S

S: Schulter ; b: sehr breit und unausgeprägt

Über den gesamten Mischkristallbereich hinweg bleibt die Bandenlage der Schwingung ν_1 praktisch unverändert. Beobachtete Verschiebungen die von den geringen Unterschieden herrühren könnten, liegen innerhalb des Messgenauigkeit und entziehen sich daher einer Deutung. Eine weitgehende Interpretation der Spektren, insbesondere die bei kleinen x auftretende Schulter bei 515 cm^{-1} kann nicht gegeben werden.

Im übrigen gilt für die Diskussion der IR-Spektren in Festkörpern das schon in Kapitel 2.6. gesagte.

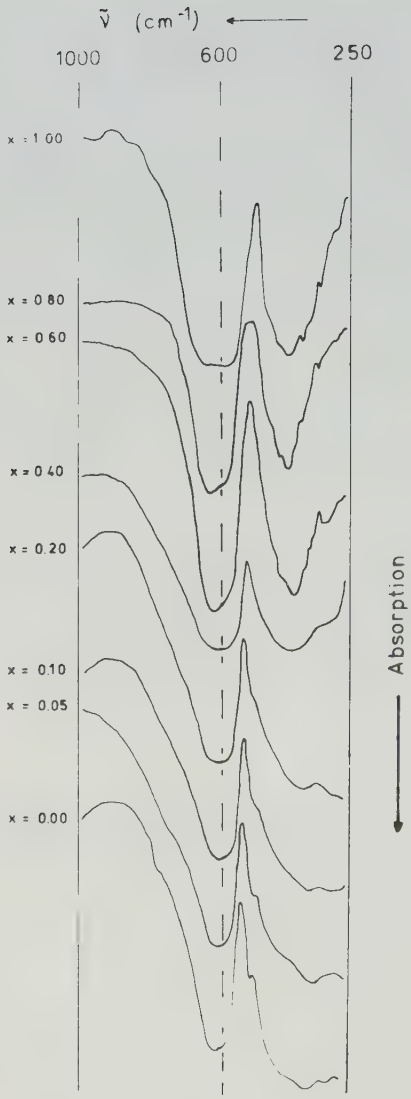


Abbildung 20 : Die IR-Spektren der Mischkristallreihe $LaCr_xGa_{1-x}O_3$

3.6. Die Elektronenspektren

3.6.1. Allgemeines

Der Grundzustand eines freien Cr^{3+}-Ions mit der Elektronenkonfiguration d^3 ist ein ^4F-Zustand. Beim Übergang zu einem oktaedrischen Ligandenfeld der Symmetrie O_h spaltet der ^4F-Term in drei Folgeterme auf ($^4A_{2g}$, $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}$). Ein zweiter Quartett-Term höherer Energie ^4P bleibt entartet, verändert aber seine Lage im Energiediagramm; Abbildung 21 veranschaulicht die Verhältnisse.

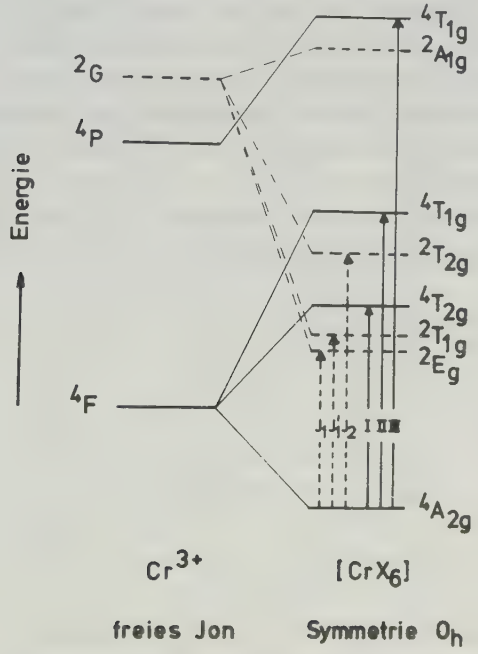


Abbildung 21 : Termdiagramm für Cr^{3+} in oktaedrischer Sauerstoffkoordination [28]

Nach den quantentheoretischen Auswahlregeln sind drei spinerlaubte Übergänge zu erwarten. In Abbildung 21 sind sie als durchgezogene Pfeile eingezeichnet.

$$^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g} \qquad \text{I}$$

$$^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g} \quad (F) \qquad \text{II}$$

$$^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g} \quad (P) \qquad \text{III}$$

Dabei entspricht der Übergang (I) dem Ligandenfeldparameter 10 Dq.
Neben den erlaubten Übergängen lassen sich in den Spektren von d^3-Elementen insbesondere beim Chrom noch weitere allerdings in ihrer Intensität wesentlich schwächere Banden beobachten. Diese Linien entsprechen Interkombinationsbanden und sind somit spinverbotenen Übergängen zuzuordnen. Im Termschema (Abb. 21) sind sie gestrichelt eingezeichnet. Die beobachteten Linien entsprechen den Übergängen vom Quartett in den Dublett-Zustand.

$$^4A_{2g} \longrightarrow {}^2E_g \qquad J_1$$

$$^4A_{2g} \longrightarrow {}^2T_{1g} \qquad J_1'$$

$$^4A_{2g} \longrightarrow {}^2T_{2g} \qquad J_2$$

3.6.2. Ergebnisse

Das Elektronenspektrum von $LaCrO_3$ bei 295 K aufgenommen (s. Abb. 22 unter a) entspricht den Erwartungen. Deutlich sind zwei breite Banden I und II bei 16 600 und 22 000 cm^{-1} die den Übergängen I und II entsprechen zu erkennen. Die erwartete Bande III wird bereits von den energieärmsten Charge-transfer-Banden überlagert und ist daher in der

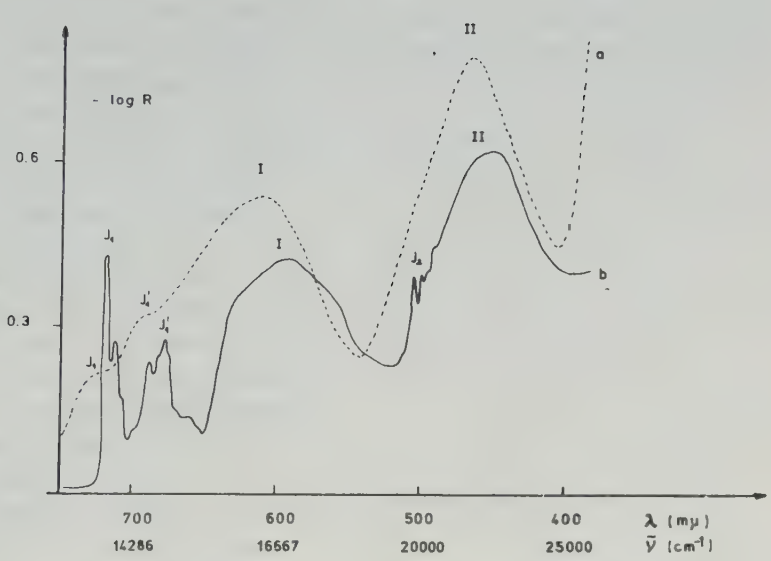
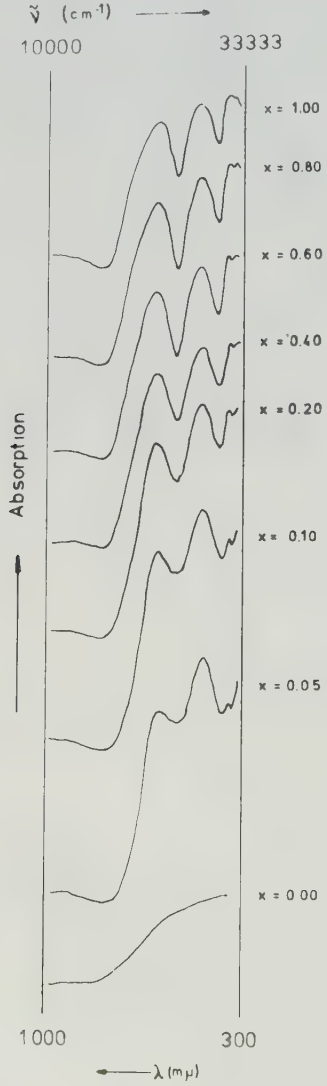


Abbildung 22 : Das Elektronenspektrum von $LaCrO_3$ [43, 44]
a) bei 295 K ; b) bei 10 K

Zuordnung unsicher. Zwei Schultern auf dem langwelligen abfallenden Ast des ersten Überganges I sind den Interkombinationsbanden J_1 und J_1' zuzuordnen.
Die gleiche Substanz bei 10 K (siehe Abb. 22 unter b) vermessen läßt deutliche Unterschiede erkennen. Wie zu erwarten, werden alle Banden der Halbwertsbreite nach zu urteilen schmaler, entsprechend der geringeren Wahrscheinlichkeit, daß höhere Schwingungszustände beteiligt sind, die die Elektronenspektren überlagern. Die beobachtete Blauverschiebung aller Banden wird in erster Linie dadurch hervorgerufen, daß die Anregung der Elektronen, im Gegensatz zur Zimmertemperatur, nun überwiegend aus dem Schwingungsgrundzustand heraus erfolgt. Zusätzlich verstärkt wird der Effekt noch dadurch, daß bedingt durch die Abkühlung des Kristallpulvers sich der

Cr-O-Abstand verringert. Andeutungsweise spaltet die Bande I in drei Banden. Möglicherweise ist dies auf eine Erniedrigung der Oktaedersymmetrie zurückzuführen. Am auffallendsten sind die sehr intensiven Interkombinationsbanden J_1, J_1' und J_2. Jede Bande ist in sich feinstrukturiert. Diese Feinstruktur ist verschiedenen Schwingungszuständen zuzuordnen.



Innerhalb der MK-Reihe verändern sich die Lagen der Banden und damit die Termenergiedifferenzen nur geringfügig. Bei der Bande I liegen die Änderungen schon fast im Bereich der Fehlergrenze. Offenbar ist dies auf die äußerst geringe Änderung der Gitterdimensionen in der MK-Reihe zurückzuführen. (Siehe dazu Tab. 17 und Abb. 23).

Abbildung 23 :
Die Elektronenspektren im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$

Tabelle 17 : Bandenlage und Zuordnung im System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$

x	$^4A_{2g}$- $^4T_{2g}$	$^4A_{2g}$- $^4T_{1g}$	$^4A_{2g}$- $^4T_{1g}$	$^4A_{2g}$- ^2E_g	$^4A_{2g}$- $^2T_{1g}$	$^4A_{2g}$- $^2T_{2g}$
	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]
1.00 a)	16 300	21 500	27 400	14 600		
1.00 295[K]	16 600	22 000	27 900	13 800S	14 500S	
1.00 10[K]	16200S 16900 17900S	22 500	-	13 900	14 800	19 900
0.80	16 400	22 000	27 900			
0.60	16 300	22 100	27 900			
0.40	16 400	22 300	28 400			
0.20	16 400	22 400	28 700			
0.10	16 800	22 700	28 700			
0.05	16 800	22 800	28 700			

a) Literaturwert nach [4]

S: Schulter

4. Zusammenfassung der röntgenographischen Ergebnisse

Versucht man zur Ableitung der Strukturen von $LaFeO_3$, $LaCrO_3$ bzw. $LaGaO_3$ den Goldschmidtschen Toleranzfaktor t heranzuziehen, so erhält man mit den Radien (Werte nach SHANNON und PREWITT [18]) $r_{La^{3+}}$ (für KZ 12)* = 1.12 Å, $r_{Fe^{3+}}$ = 0.645 Å, $r_{Cr^{3+}}$ = 0.615 Å und $r_{Ga^{3+}}$ = 0.620 Å sowie für das Anion $r_{O^{2-}}$ = 1.40 Å einen t-Wert von

0.871 für $LaFeO_3$

0.884 für $LaCrO_3$

0.882 für $LaGaO_3$.

Nach Goldschmidt reicht der Toleranzbereich für kubische Perowskite von t = 1.00 bis t = 0.88 . Unterhalb dieses Wertes soll eine orthorhombische Deformation der Perowskitstruktur eintreten. Die für die hier behandelten Perowskite berechneten Toleranzfaktoren liegen also an der Grenze des Überganges vom kubischen zum orthorhombischen Perowskit.

Für einen kubischen Perowskit der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ läßt sich die zu erwartende Gitterkonstante a abschätzen nach

$$a = 2(r_B + r_X) .$$

Für ein "kubisches $LaFeO_3$" folgt damit a = 4.09 Å für "kubisches $LaCrO_3$" a = 4.03 Å und für "kubisches $LaGaO_3$" a = 4.04 Å. Näherungsweise kann man die halbe c-Achse der orthorhombisch verzerrten Perowskite als Vergleich heranziehen. Die Dimension dieser "pseudokubischen" Elementarzelle betragen dann für $LaFeO_3$ a' = 3.93 Å, für $LaCrO_3$ a' = 3.88 Å und für $LaGaO_3$ a' = 3.89 Å. In allen Fällen weicht die Gitterkonstante a' um ca. 10 % von der aus den Ionenradien berechneten Gitterkonstanten a ab. Dies ist zu einem wesentlichen Teil dadurch bedingt, daß der Winkel Fe(Cr,Ga) - O - Fe(Cr,Ga) kleiner als 180° ist, weil die O-Ionen nicht auf den Kanten wie im kubischen Perowskit liegen. Da die t-Werte der drei Perowskite nahe an der

---

* Abgeschätzt nach KZ (6) + 6 % = KZ (12)

unteren Grenze des Toleranzbereiches für die kubische Struktur liegen, sollte man erwarten, daß bei höheren Temperaturen eine Umwandlung von der orthorhombischen Struktur in die kubische Struktur eintritt.

Aus den Hochtemperatur-Guinier-Aufnahmen wissen wir jedoch, daß zwar eine Umwandlung eintritt, aber in eine rhomboedrsche Struktur. Wie aus verschiedenen Untersuchungen [29, 30, 31] folgt, kristallisiert $LaAlO_3$ mit t = 0.925 in der rhomboedrischen Raumgruppe $R\bar{3}c$. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch die rhomboedrischen Hochtemperaturphasen der Verbindungen $LaFeO_3$, $LaCrO_3$ und $LaGaO_3$ die gleiche Struktur wie $LaAlO_3$ aufweisen. In dieser liegen zwar ideale Oktaeder vor, jedoch sind die Oktaeder in der gleichen Weise wie im $GdFeO_3$-Typ gegeneinander gekippt. Die zweite mögliche rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}m$ scheidet mit ziemlicher Sicherheit aus, da bei der Anwendung der geforderten Symmetrieoperationen eine Struktur mit verschieden großen Oktaedern um das Kation B entstehen würde. Für die Verbindung $LaCoO_3$ steht diese Raumgruppe zur Diskussion, da die Co(III)-Ionen möglicherweise in einer Highspin- und Lowspin-Form nebeneinander vorliegen.

Von dem orthorhombischen $GdFeO_3$-Typ ausgehend bewirkt eine Temperaturerhöhung eine Lageveränderung der Ionen derart, daß bei T_1 die großen Kationen A ideale d.h. dem kubischen Perowskit entsprechenden Lagen in den Zellmitten einnehmen und gleichzeitig die Verzerrung innerhalb der einzelnen Oktaeder aufgehoben wird. Offenbar ist dieser einem Einrasten entsprechende Vorgang bei der Aufrechterhaltung einer gewissen Verkantung der Oktaeder gegeneinander nicht stetig. Solche Vorgänge sind immer von einer Unstetigkeit im spezifischen Wärmeverhalten begleitet. Dem entsprechend können diese Umwandlungen in einer DTA beobachtet werden.

Nach neueren Untersuchungen [3, 32, 33] wandeln sich sowohl $LaAlO_3$ als auch $LaCoO_3$ bei höheren Temperaturen in eine kubische Phase um. Im Gegensatz zur Umwandlung von

der orthorhombischen Struktur zur rhomboedrischen Struktur ist diese Umwandlung stetig und daher in einem DTA-Diagramm auch nicht zu erkennen. Dies ist verständlich, denn der einzige Unterschied zwischen den Raumgruppen $R\bar{3}c$ bzw. $R\bar{3}m$ und der Raumgruppe $Pm3m$ ergibt sich aus dem Auftreten der Variablen x für die Sauerstofflagen in den rhomboedrischen Raumgruppen. Eine weitere Temperaturerhöhung ab T_1 kann bewirken, daß sich die Variable x dem Idealwert für eine kubische Struktur annähert und diesen schließlich bei einer Temperatur T_2 erreicht, wobei zugleich der Rhomboederwinkel α auf 60.0° zurückgeht. Man sollte daher erwarten, daß auch $LaFeO_3$, $LaCrO_3$ und $LaGaO_3$ bei genügend hohen Temperaturen in eine kubische Struktur übergehen. Trägt man in einem Diagramm den Rhomboederwinkel α gegen die Temperatur T auf und extrapoliert auf $\alpha = 60.0^{\circ}$, so entspricht der Schnittpunkt mit der Abszisse der Umwandlungstemperatur T_2 (vgl. Abb. 24).

Für die Phasenübergänge kann man folgendes Schema aufstellen:

$$\text{orthorhombisch} \xrightarrow{T_1} \text{rhomboedrisch} \xrightarrow{T_2} \text{kubisch}$$

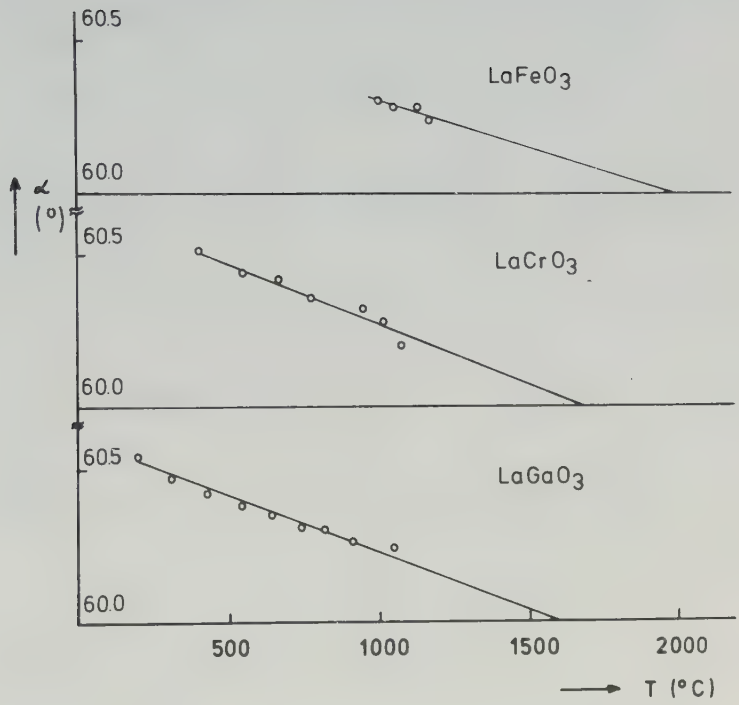


Abbildung 24 : Zur Extrapolation des Rhomboederwinkels α auf $\alpha = 60.0^{\circ}$.
Der Schnittpunkt der Extrapolationsgeraden mit der Temperaturachse ergibt die Umwandlungstemperatur T_2.

4.1. Zusammenhang zwischen dem Goldschmidtschen Toleranzfaktor t und der Struktur der $A^{III}B^{III}O_3$-Perowskite, insbesondere der $La(Fe,Cr,Ga)O_3$-Verbindungen

Der Goldschmidtsche Toleranzfaktor ist aus der Geometrie des kubischen Perowskitgitters abgeleitet. Ein Toleranzfaktor t = 1.00 bedeutet die bestmögliche Raumerfüllung, d.h. die Anionen und das große Kation A bilden eine ideal dichteste Kugelpackung in deren Oktaederlücken die kleinen Kationen B sich gerade einfügen können. Bekanntlich bleibt die kubische Struktur auch bei Werten von $t < 1.00$ erhalten. Bei den Fluorperowskiten ABF_3 ist die Grenze der kubischen Struktur nach unten bei t = 0.89 außerordentlich scharf, bei den Sauerstoffperowskiten ist sie dagegen nicht so deutlich ausgeprägt. Dies ist verständlich, da bei den Fluorperowskiten nur die Ladungsverteilung mit A = +1 und B = +2 bzw. umgekehrt auftreten kann, während es bei den Sauerstoffperowskiten 1-5-Perowskite, 2-4 Perowskite und schließlich die hier interessierenden 3-3-Perowskite gibt. Die Bindung in den Fluorperowskiten ist wegen der "harten", d.h. wenig polarisierbaren F^--Ionen und der niedrigen Ladung der Kationen A und B in guter Annäherung mit einem rein elektrostatischen Modell zu beschreiben, und daher läßt sich ein einfaches Kugelmodell auf die Struktur dieser Perowskite gut anwenden. Daher gelten auch die aus diesem Modell abgeleiteten geometrischen Beziehungen hinsichtlich des Toleranzfaktors bei den Fluorperowskiten.

Für Sauerstoffperowskite kann ein rein ionogenes Modell für die Bindung wegen der leichten polarisierbaren O^{2-}-Ionen und der z.T. hohen Ladung, insbesondere der kleinen B-Kationen nur mit Einschränkung angewendet werden, denn zweifellos spielen hier schon beträchtliche kovalente Bindungsanteile eine Rolle. Daher ist auch keine scharfe Grenze des kubischen Bereichs in Abhängigkeit vom Toleranzfaktor für alle Sauerstoffperowskite zu erwarten.

Zunächst soll darauf eingegangen werden, was ein t-Wert größer 1.00 bedeutet. In diesem Fall ist der Zähler im Ausdruck

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_X)}$$

zu groß, d.h. das A-Kation weitet das Anionengerüst auf, und es besteht kein Kationen-Anionen-Kontakt mehr für die kleinen B-Ionen. Es ist nun interessant, daß eine Überschreitung des Toleranzfaktors von 1.00 offenbar nicht toleriert wird, denn in diesem Fall treten die sogenannten hexagonalen Perowskite, wie z.B. $BaRuO_3$ und $BaNiO_3$ auf, die sich aber von der kubischen Perowskitstruktur dadurch charakteristisch unterscheiden, daß in diesen Gittern die Verknüpfung der BO_6-Oktaeder auch bzw. im Fall von $BaNiO_3$ ausschließlich über gemeinsame Oktaederflächen erfolgt. Darauf soll hier nicht näher eingegangen werden, da bei 3-3-Sauerstoffperowskiten vom Typ $SEB^{III}O_3$ keine derartigen Strukturen auftreten und auch nicht zu erwarten sind.

Interessanten für die hier behandelten Fälle sind t-Werte, die kleiner sind als 1.00 . In diesem Fall ist der Zähler des Toleranzfaktors zu klein, bzw. der Nenner zu groß, d.h. es besteht zwar Kationen-Anionen-Kontakt für die kleinen B-Ionen in den Oktaederlücken, aber kein Anionen-Kationen-Kontakt mehr für die großen A-Kationen mit der KZ 12, mit anderen Worten, das "Loch" in der Mitte der Zelle ist für die A-Kationen etwas zu groß. Damit verbunden ist natürlich eine schlechtere Raumerfüllung. Dies konnte mit zahlreichen Beispielen an Fluorperowskiten und an den ihnen verwandten Elpasolithen im hiesigen Laboratorium zahlenmäßig belegt werden [34].

Offensichtlich toleriert die kubische Struktur aber bis zu einem gewissen Maß eine Vergrößerung des A-Ionen-O^2-Abstandes. Eine Erklärung dafür ist vielleicht darin zu sehen, daß die einzelnen Bildungsstärken A-X bei einer 12er-Koodination verhältnismäßig klein sind und eine

geringe Abstandsvergrößerung keinen großen Einfluß auf die Gitterenergie hat. Das gilt natürlich besonders für den Fall der Fluorperowskite, denn A ist hier ein einwertiges Kation, dessen Ladung sich auf die 12 einfach geladenen F-Ionen verteilt, so daß hier die einzelne A-F-Bindung sehr schwach ist. Bei den O-Perowskiten können als A-Ionen aber auch die großen 2- und 3-wertigen Kationen auftreten. Im letzteren Fall wie z.B. des La^{3+}-Ions ist dann natürlich die Bindungsstärke La-O stärker und so ist zu verstehen, daß bei den Sauerstoffperowskiten die Grenze der kubischen Struktur außer vom Toleranzfaktor auch noch von der Ladung und Größe des A-Kations deutlich abhängt.

Wenn nun der t-Wert einen gewissen Wert unterschreitet, d.h. wenn das A-Kation zu klein für das Anionengerüst wird, oder das Anionengerüst durch die B-Kationen zu stark aufgeweitet wird, und damit die Abstände A-X in der 12er-Koordination zu groß werden - d.h. die A-Kationen "schlackern" in der Zellmitte - dann kann sich das A-Kation nicht mehr in der Zellmitte aufhalten weil dann ein metastabiler Zustand vorliegt. In diesem Fall werden einmal die Anionen von den Mitten der kubischen Zellkanten ausgelenkt, d.h. der Winkel B-X-B wird kleiner als 180°, und damit verbunden wandern auch die A-Kationen aus der Zellmitte heraus. Dies hat zur Folge, daß wieder Kationen-Anionen-Kontakt für die A-Kationen hergestelt wird, d.h. die Abstände werden wieder kleiner, wobei allerdings die KZ 12 sich nun in 8 + 4 unterteilt, d.h. die Abstände von den 12 Anionen sind nicht untereinander alle gleich. Die Auslenkung der Anionen von der Zellkante zusammen mit einer Verschiebung des A-Kations bedingt, daß die kubische Struktur zu einer etwa gleich großen monoklinen Pseudozelle verzerrt wird. Je größer die Auslenkung der Anionen und die Verschiebung des A-Kations ist, desto größer ist der Winkel β der monoklinen Pseudozelle und desto größer wird das b/a-Verhältnis der

Wie liegen nun die Verhältnisse bei den $SEB^{III}O_3$-Perowskiten? Das größte dreiwertige Kation, sieht man von dem unbeständigen Th^{3+}-Ion ab, ist das La^{3+}-Ion und das kleinste dreiwertige Metallkation das Al^{3+}-Ion. $LaAlO_3$ ist somit unter den 3-3-Perowskiten der Vertreter mit dem größten Toleranzfaktor. Er beträgt t = 0.925 . Diese Verbindung kristallisiert nun aber nicht kubisch wie zu erwarten wäre, sondern rhomboedrisch mit $\alpha = 60^{\circ}06'$. Die Abweichung von der kubischen Struktur (Idealwinkel $\alpha = 60^{\circ}$) ist aber sehr gering. Auch die nachfolgenden Glieder $PrAlO_3$ und $NdAlO_3$ mit t-Werten von 0.906 und 0.899 sind bei Zimmertemperatur noch rhomboedrisch, wobei der Rhomboederwinkel α von der La-Verbindung zur Nd-Verbindung zunimmt. Vergleiche die Werte in Tabelle 18.

Bei Temperaturerhöhung auf $435^{\circ}C$ geht $LaAlO_3$ in die kubische Perowskitstruktur über, wobei nach GELLER kein bestimmter Umwandlungspunkt festzustellen ist [35]. Die Aufspaltung der rhomboedrischen Interferenzen geht kontinuierlich zurück und ist schon bei $350^{\circ}C$ nicht mehr vorhanden, dorch wird der Kristall erst bei $435^{\circ}C$ isotrop. Diese HT-Modifikation von $LaAlO_3$ ist das einzige Beispiel für einen kubischen 3-3-Perowskit. Für $PrAlO_3$ konnte bis $950^{\circ}C$ noch keine Umwandlung in die kubische Struktur festgestellt werden, aber der Rhomboederwinkel α nähert sich mit steigender Temperatur dem Wert von 60.0°. Mit noch kleineren A-Kationen in den Verbindungen $SmAlO_3$ (t = 0.888), $EuAlO_3$ (t = 0.880), $GdAlO_3$ (t = 0.877) und $YAlO_3$ (t = 0.859) tritt dann die orthorhombische $GdFeO_3$-Struktur auf. Je kleiner der t-Wert wird desto schlechter ist die Raumerfüllung und desto größer ist demzufolge die Auslenkung der O-Ionen und die Verschiebung der großen A-Kationen. Dies hat, wie schon im vorangehenden aufgeführt worden ist, eine Zunahme des Winkels β der kleinen monoklinen Pseudozelle und dementsprechend auch des b/a-Verhältnisses der orthorhombischen Zelle zur Folge (siehe dazu die Werte für die Al-Verbindungen in Tab. 18).

Eine Umwandlung der orthorhombischen in die rhomboedrische Struktur ist bisher nur bei dem Anfangsglied der orthorhombischen Aluminate, $SmAlO_3$ mit t = 0.888 bei 800°C beobachtet worden.

Für die $SEAlO_3$-Perowskite gilt also, daß die untere Grenze der kubischen Struktur bei Zimmertemperatur nahe bei t = 0.925 liegt und daß im Bereich von t = 0.925 bis t = 0.89 eine rhomboedrische Phase auftritt, die der kubischen Struktur noch sehr nahe steht und aus dieser nur durch geringe Verzerrung hervorgeht, wie die nahe bei 60.0° liegenden Rhomboederwinkel zeigen. Diese rhomboedrische Struktur ist bei Fluorperowskiten bisher nicht beobachtet worden. Unterhalb t = 0.89 tritt die orthorhombische Struktur vom $GdFeO_3$-Typ auf.

Sehr ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei anderen $SEBO_3$-Perowskiten mit B = Fe, Cr oder Ga. Da diese B-Kationen größer als das Al-Kation sind, ergeben sich für diese Perowskite kleinere t-Werte. In Tabelle 18 sind die drei hier näher untersuchten Verbindungen $LaFeO_3$, $LaCrO_3$ und $LaGaO_3$ mit t-Werten von 0.871 , 0.884 und 0.882 aufgeführt.

Innerhalb einer Reihe von $SEBO_3$-Verbindungen mit dem gleichen B-Kation, z.B. innerhalb der Reihe $SEFeO_3$, nimmt ebenso wie schon am Beispiel der Al-Verbindungen gezeigt worden ist, mit kleiner werdendem t der Winkel der Pseudozelle ($LaFeO_3$ - 90.2° ——— $GdFeO_3$ - 92.8°) zu und demzufolge auch das b/a-Verhältnis der orthorhombischen Zelle (von 1.002 ——— 1.05).

Aber natürlich ist ein genauer Vergleich der Reihen mit verschiedenartigen B-Kationen hinsichtlich eines Zusammenhanges zwischen einer bestimmten Größe von t einerseits und dem Winkel β bzw. den b/a-Verhältnissen und auch den Umwandlungstemperaturen T_1 (orthorhombisch-rhomboedrisch) andererseits nicht möglich, weil der Toleranzfaktor nur durch die Ionenradien bestimmt wird,

die Bindungsverhältnisse B-O dabei aber nicht berücksichtigt werden. Oder mit anderen Worten, man kann wegen der unterschiedlichen kovalenten Anteile an den B-O-Bindungen bei den einzelnen B-Kationen nicht erwarten, daß einem bestimmten t-Wert bei allen $SEBO_3$-Perowskiten auch ein bestimmtes b/a-Verhältnis der orthorhombischen Zelle und ein bestimmter Umwandlungspunkt T_1 entspricht. Dies zeigt z.B. der Vergleich von $LaFeO_3$ und $LaCrO_3$ (vgl. die Werte in Tab. 18).

Tabelle 18 : Zum Zusammenhang zwischen Umwandlungstemperaturen T_1 und T_2 und deren Strukturen der 3+3-$SEBO_3$-Perowskite bzw. deren Toleranzfaktoren t

	t	β	b/a	r_A [Å]	r_B [Å]	T_1 [°C]	T_2 [°C]	Lit.
$LaAlO_3$	0.925	rhomb. $\alpha=60°6'$		1.12_4	0.53_0		527±10 435±25	[32] [35]
$PrAlO_3$	0.906	rhomb. $\alpha=60°20'$		1.07_4	0.53_0		>950	[35]
$NdAlO_3$	0.899	rhomb. $\alpha=60°25'$		1.05_5	0.53_0			
$SmAlO_3$	0.887	90.1	1.001	1.02_2	0.53_0	~800°		
$EuAlO_3$	0.880	90.2	1.004	1.00_7	0.53_0	-		
$GdAlO_3$	0.877	90.6	1.011	0.99_4	0.53_0	-		
$YAlO_3$	0.859	91.6	1.029	0.94_6	0.53_0	-		
$LaCrO_3$	0.884	90.4	1.006	1.12_4	0.61_5	260±5	~2000	diese Arbeit
$LaGaO_3$	0.882	90.3	1.006	1.12_4	0.62_0	135±5	~1600	diese Arbeit
$LaFeO_3$	0.871	90.2	1.002	1.12_4	0.64_5	1013±5	~1700	diese Arbeit

5. Das System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$

5.1. Darstellung der Mischkristalle

$LaSrFeO_4$ und $LaSrGaO_4$ kristallisieren - wie eingangs schon erwähnt worden ist - in der K_2NiF_4-Struktur. Wegen des geringen Unterschiedes der Ionenradien von Fe(III) und Ga(III) liegen auch die Gitterkonstanten der beiden Verbindungen sehr nahe beieinander. Es war deshalb zu erwarten, daß zwischen beiden Verbindungen eine lückenlose MK-Reihe existiert. Dies ist auch der Fall.

Erste Versuche $LaSrFeO_4$ und die Fe-haltigen MK nach der Nitratmethode darzustellen schlugen fehl. Es entstanden zwar dem Aussehen nach homogene Produkte, die im Röntgendiagramm die K_2NiF_4-Struktur erkennen ließen, jedoch entsprach die Farbe der Präparate nicht den Erwartungen. Bei gleichem Molverhältnis der Ausgangsverbindungen wurden Präparate mit grünen bis grauen Farbtönen erhalten, die Fe-reichen Präparate waren gelegentlich auch schwarz. Die Methode lieferte mit Ausnahme der Verbindung $LaSrGaO_4$ keine reproduzierbaren Ergebnisse. Die verschiedenen Farben der Fe-haltigen Präparate legten den Gedanken nahe, daß zumindest ein geringer Anteil des Fe(III) zu Fe(IV) oxidiert war. Oxidationsgradbestimmungen bestätigten diese Annahme. Höhere Oxidationsstufen als (+IV) für das Fe kommen kaum in betracht, da diese, soweit bekannt ist, dann die KZ = 4 haben, die aber in der K_2NiF_4-Struktur nicht gegeben ist.

Ursache für die Oxidation von Fe(III) zu Fe(IV) beim Glühen an der Luft, die bei den Perowskiten $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ nicht beobachtet worden war, muß wohl der hohe Gehalt an alkalischen Oxiden, besonders das gegenüber La_2O_3 stärker alkalische SrO sein. Dieser stärkere Anteil an basischen Oxiden in Verbindungen dieses Formeltyps ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, daß es nicht gelungen ist, die analoge Chrom(III)-Verbindung $LaSrCrO_4$ darzustellen. Die bei den entsprechenden Versuchen erhaltenen

Produkte waren immer sehr stark chromathaltig.

Bessere Ergebnisse wurden ausgehend von den Perowskiten und deren Umsetzung mit $SrCrO_3$ unter N_2-Atmosphäre bei 1200°C erhalten.

$$LaFe_xGa_{1-x}O_3 + SrCO_3 \xrightarrow{T} LaSrFe_xGa_{1-x}O_3 + CO_2$$

Allerdings war auch hier bei der hohen Temperatur eine geringe Oxidation des Eisens durch das frei werdende CO_2 nicht zu verhindern, wie sich an der Farbe der Präparate und ihrem Oxidationsgrad zeigte. Jedoch ließ sich dieser geringe Anteil an Eisen(IV) nach einer anschließenden Behandlung der Präparate in einer feuchten Stickstoffatmosphäre bei 1300°C zu Fe(III) reduzieren. Diese Behandlung wurde so lange fortgesetzt, bis keine durch Fe(IV) hervorgerufene Oxidationswirkung der Präparate beobachtet wurde. Nach dieser Methode ließen sich alle Präparate der MK-Reihe $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$ mit x = 0.80 , 0.60 , 0.40 , 0.20 , 0.10 , 0.05 und 0.00 darstellen. Die reine Verbindung $LaSrFeO_4$ konnte allerdings auch auf diesem Wege nicht ganz frei von Fe(IV) erhalten werden.

5.2. Röntgenographische Untersuchungen

Alle Aufnahmen der MK-Reihe ließen sich tetragonal indizieren. Stellvertretend für die MK-Reihe ist in Abbildung 25 das Röntgendiagramm von $LaSrFe_{0,60}Ga_{0,40}O_4$ und in Tabelle 19 die Indizierung dieses MK wiedergegeben.

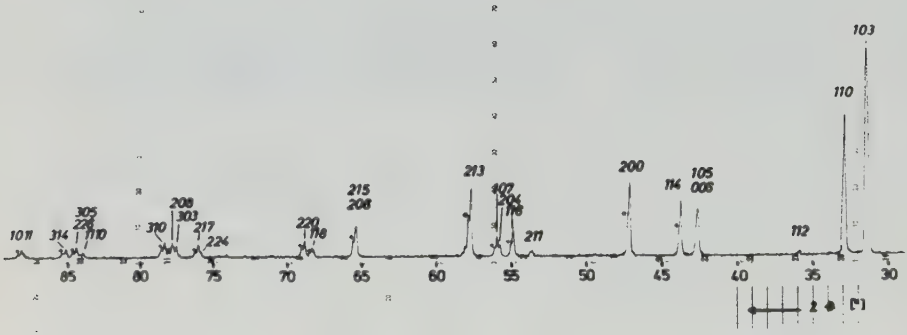


Abbildung 25 : Das Pulverdiagramm von $LaSrFe_{0,60}Ga_{0,40}O_4$

Die auftretenden Interferenzen genügen den für den K_2NiF_4-Typ -Raumgruppe I_4/mmm- geltenden Auslöschungsbedingungen, sodaß das Vorliegen dieser Struktur gesichert ist.

Tabelle 19 : Indizierung von $LaSrFe_{0,60}Ga_{0,40}O_4$

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$		hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$	
	obs.	cal.		obs.	cal.
101	434	434	107	2195	2196
004	588	587	213	2319	2319
103	729	728	008	2351	2349
110	797	796	215	2912	2906
112	944	942	206		2912
105	1315	1315	118	3143	3144
006	1322	1321	224	3773	3769
114	1383	1383	217	3789	3787
200	1591	1591	303	3912	3910
211	2026	2025	208	3938	3940
116	2117	2117	310	3978	3978
204	2180	2178	1110	4467	4464

Fortsetzung Tabelle 19 :

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$		hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$	
	obs.	cal.		obs.	cal.
305	4502	4497	228	5530	5531
226		4503	325	6093	6088
314	4566	4565	318	6327	6326
1011	4843	4838	400	6367	6364
316	5301	5299	2111	6429	6429
307	5375	5378	327	6970	6969
323	5504	5501	413	7093	7092

Die Auswertung der Röntgendiagramme zur Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte mit dem Rechnerprogramm "Giver" [22]. Siehe dazu auch unter B 2.2.1. .

In Tabelle 20 sind die Gitterkonstanten und die Farben der MK zusammengestellt. Die schwarze Farbe von $LaSrFeO_4$ rührt, wie schon erwähnt wurde, von einem geringen Fe(IV)-Gehalt her, doch dürfte sich dieser auf die Größe der Gitterkonstanten wohl kaum auswirken. Die Gitterkonstanten nehmen wie zu erwarten mit sinkendem Eisengehalt ab und zwar ist die Abnahme der a-Achse (0.8 %) etwas größer als die der c-Achse (0.3 %).

Tabelle 20 : Gitterdaten und Farben im System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$

Die Literaturwerte sind mit * gekennzeichnet [36]. N entspricht der Zahl der beobachteten Reflexe, N' der Zahl die mit dem Programm "Giver" zur Berechnung der Gitterkonstanten benützt wurden.

x	a [Å]	c [Å]	c/a	V [Å^3]	N	N'	Farbe
1.00*	3.86	12.69	3.28	189.91			
1.00	3.873(0.1)	12.719(2)	3.284	190.74	69	42	schwarzbraun
0.80	3.868(0.2)	12.717(4)	3.288	190.31	55	30	dunkelbraun
0.60	3.802(0.2)	12.715(4)	3.292	189.66	55	35	braun
0.40	3.856(0.2)	12.708(4)	3.296	188.91	55	32	hellbraun
0.20	3.849(0.2)	12.701(4)	3.300	188.16	55	33	ocker
0.10	3.845(0.2)	12.690(3)	3.300	187.60	54	33	gelbocker
0.05	3.843(0.2)	12.686(3)	3.301	187.30	58	33	gelblich weiß
0.00	3.841(0.2)	12.679(3)	3.301	187.06	53	26	weiß
0.00*	3.84	12.71	3.31	187.4			

Wie auch schon im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ beobachtet, befolgen auch in diesem System die Gitterkonstanten nicht streng die Vegardsche Regel (s. Abb. 26). Auch hier nehmen im Fe-reichen Gebiet die a-Werte und noch etwas ausgeprägter die c-Werte zunächst etwas langsamer ab als nach der Vegardschen Regel zu erwarten wäre.

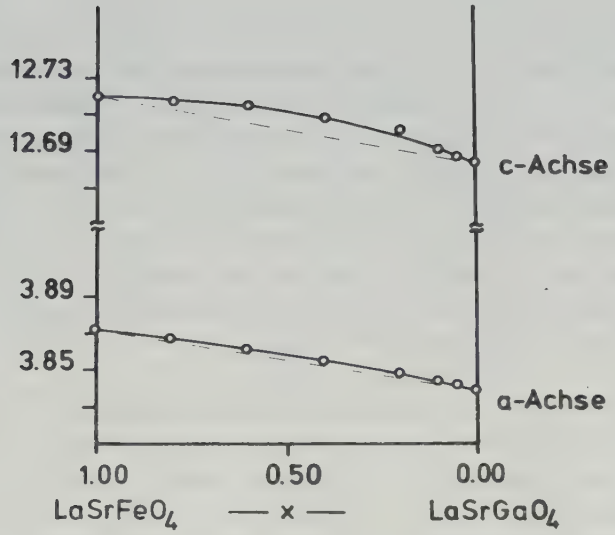


Abbildung 26 : Zur Abhängigkeit der Gittergrößen vom Molenbruch x im System $LaSeFe_xGa_{1-x}O_4$

Da in der K_2NiF_4-Struktur die kleinen Kationen - hier also die Fe^{3+}- bzw. Ga^{3+}-Kationen und die O^{2-}-Anionen - auf den Kanten der Elementarzelle liegen (s. Abb. 3b, S. 9) sollte die Größe der a-Achse durch die Summe der Ionenradien $2(r_M{}^{3+} + r_O{}^{2-})$ gegeben sein, die für die Fe-Verbindung 4.09 Å und für die Ga-Verbindung 4.04 Å beträgt. Die experimentellen Werte liegen aber mit 3.873 Å bzw. 3.841 Å wesentlich niedriger, was auf beträchtliche kovalente Anteile an der M^{3+}-O-Bindung in diesen Verbindungen schliessen läßt. Erwähnt sei, daß bei den in der K_2NiF_4-Struktur kristallisierenden Fluoriden die a-Achsen recht gut der Summe der Ionenradien entsprechen, bei einigen Fluoriden sogar noch etwas größer als diese sind.

5.3. Magnetische Messungen

Die Suszeptibilitäten der Fe-haltigen Präparate mit x = 1.00 bis 0.05 , die im vorangegangenen auf 1g-Atom berechnet wurden, waren im gesamten vermessenen Temperaturbereich unabhängig von der Feldstärke. Damit unterscheiden sich diese MK von den Perowskit-MK $LaFe_xGa_{1-x}O_3$. Abbildung 27 bringt die Messergebnisse im $1/\chi$-Diagramm und Tabelle 21 die für die einzelnen MK charakteristischen Konstanten. Das gesamte Bild ist typisch für ein antiferromagnetisches System, dessen Antiferromagnetismus mit zunehmender diamagnetischen Verdünnung zurückgeht.

Die Werte für die Verbindung $LaSrFeO_4$ waren nicht reproduzierbar, drei Präparate ergaben voneinander abweichende Werte, was wahrscheinlich auf den schon erwähnten, aber von Präparat zu Präparat wechselnden, Gehalt an Fe(IV) zurückzuführen sein dürfte. Die Suszeptibilitäten dieser Präparate sind verhältnismäßig niedrig und zeigen nur geringe Temperaturabhängigkeit. Ein Néelpunkt ist nicht zu erkennen. Bei dem MK mit x = 0.80 zeichnet sich bei 180 K ein Néelpunkt ab. Die MK mit $x < 0.80$ weisen im oberen Temperaturbereich einen geradlinigen Verlauf der $1/\chi$-Kurve auf, sodaß sich hier durch Extrapolation θ-Werte ermitteln lassen, die bei dem MK mit x = 0.60 und x = 0.40 mit -522 K bzw. -217 K sehr hoch sind und zusammen mit den erniedrigten Suszeptibilitäten auf starke magnetische Wechselwirkungen hinweisen. Erst der MK mit x = 0.20 hat einen θ-Wert von -81 K, sodaß hier eine Berechnung des magnetischen Momentes nach Curie-Weiss sinnvoll erscheint. Die drei MK haben bei tiefen Temperaturen einen ähnlichen Kurvenverlauf. Die $1/\chi$-Kurve ist zur T-Achse hin gekrümmt, eine Erscheinung, die für ferrimagnetische Systeme oberhalb der Curie-Temperatur charakteristisch ist. Die beiden MK mit x = 0.10 und x = 0.05 zeigen einen geradlinigen Verlauf der Werte im $1/\chi$-T-Diagramm, die Werte nähern sich dem spin-only-Wert für Fe^{3+} mit der Konfiguration $3d^5$. Die

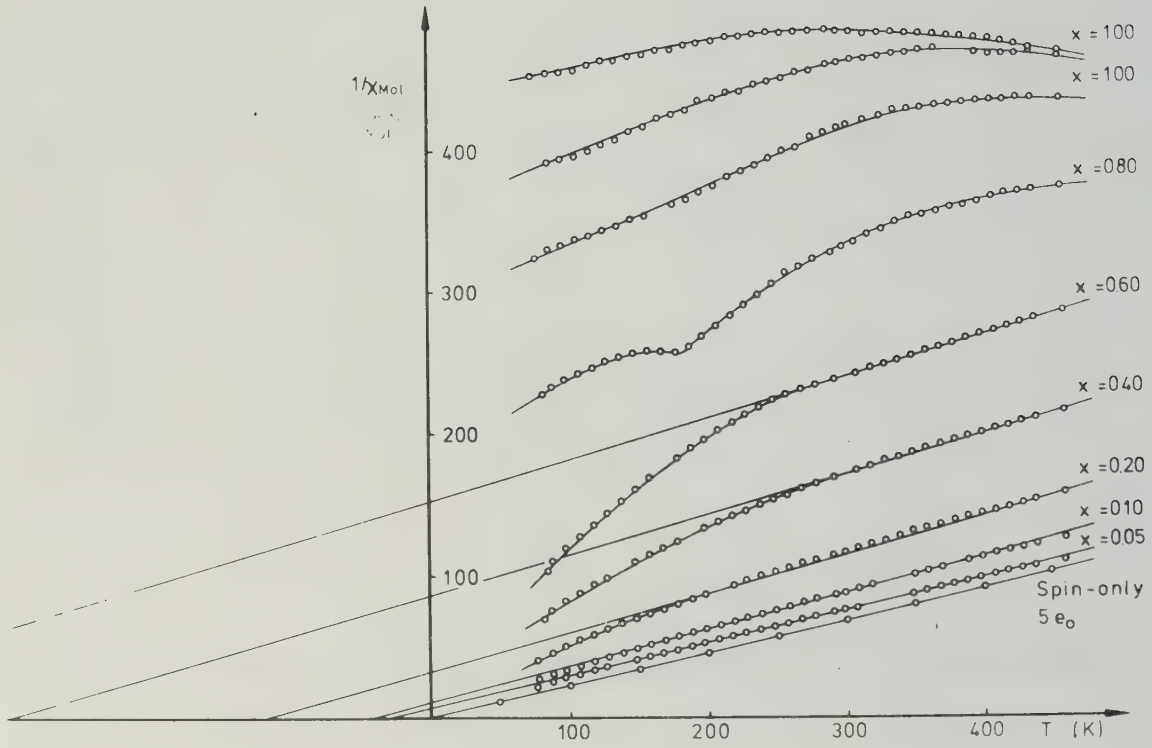


Abbildung 27 : Die reziproke Molsuszeptibilität $1/\chi_{Mol}$ im System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$

Tabelle 21 : Magnetische Größen im System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$

	1.00	1.00	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20	0.10	0.05	Thoerie für $5e_o^-$ +)
T_N [K]				180						
θ [K]					-522	-247	- 81	- 32	- 30	
C					3.41	3.21	3.31	3.65	4.34	4.38
μ_{eff}[B.M.]										
98 [K]	1.41	1.31	1.53	1.81	2.56	3.08	3.92	4.74	5.21	5.92
198 [K]	1.90	1.82	2.07	2.43	2.85	3.45	4.28	4.98	5.74	5.92
298 [K]	2.27	2.21	2.36	2.68	3.14	3.74	4.52	5.17	5.59	5.92
398 [K]	2.60	2.57	2.71	2.96	3.43	3.98	4.70	5.32	5.69	5.92
μ_{CW} [B.M.]										
98 [K]					-	-	(5.30)	5.45	5.94	5.92
198 [K]					-	-	5.08	5.37	5.86	5.92
298 [K]					(5.32)	5.06	5.09	5.43	5.86	5.92
398 [K]					(5.22)	5.07	5.16	5.39	5.88	5.92

+) berechnet nach $\mu_{so} = 2\cdot\sqrt{S(S+1)}$

θ-Werte sind niedrig, und die nach Curie-Weiss berechneten magnetischen Momente ergeben innerhalb der Fehlergrenze den theoretischen Wert.

5.4. Die IR-Spektren

Geht man von der Raumgruppe I4/mmm aus, in der der K_2NiF_4-Typ kristallisiert, so sind zwei verschiedene Punktlagen für die Anionen O^{2-} zu besetzen. Die daraus resultierende Oktaedersymmetrie ist nicht mehr O_h wie im kubischen Perowskit, sondern D_{4h}. Vier Kationen-Anionen-Abstände sind gleich und zwar die, die in der tetragonalen Basisebene liegen. Die Kationen-Anionen-Abstände in c-Richtung sind, weil die Anionen nur einseitig von Kationen gebunden sind, etwas kürzer [37]. Die Oktaeder sind also gestaucht.
Entsprechend der erniedrigten Symmetrie O_h nach D_{4h} sind im wesentlichen neben der Valenzschwingung eines BO_6-Oktaeders jetzt zwei O-B-O-Deformationsschwingungen im IR-Spektrum zu erwarten. Wie aus Tabelle 22 und der Abbildung 28 ersichtlich ist tritt eine Aufspaltung der ν_2-Bande, im Vergleich zur entsprechenden Bande im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ sehr viel deutlicher hervor. Alle drei verschieben sich in der MK-Reihe mit kleiner werdendem x, d.h. mit zunehmendem Galliumgehalt, nach höheren Energien.

Die Gitterschwingung ist wieder aus meßtechnischen Gründen nicht zu beobachten.

Im Vergleich zu der entsprechenden Perowskitreihe $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ sind ν_1 und ν_2 hier etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben, was vielleicht mit dem etwas kleineren (Fe,Ga)-O-Abstand in der $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$ MK zusammen hängt.

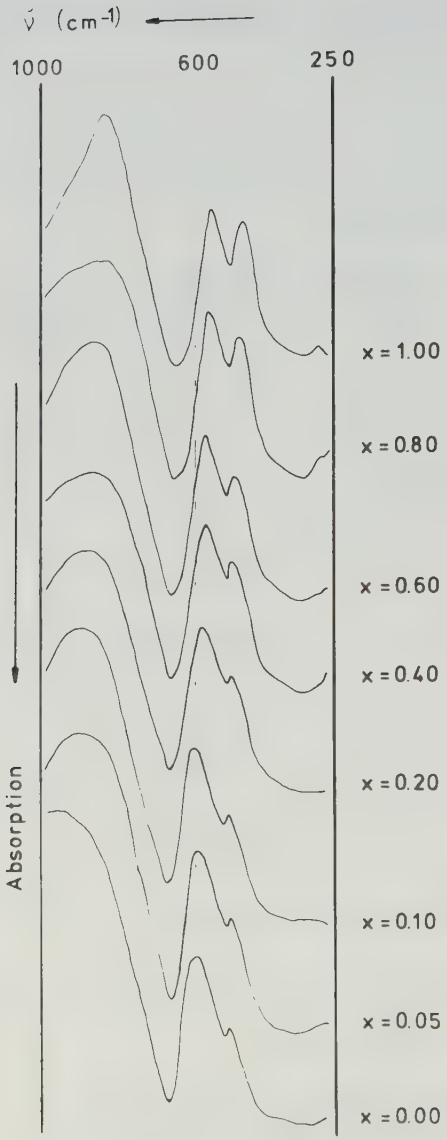


Abbildung 28 : Die IR-Spektren im System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$

Tabelle 22 : Die IR-Spektren im System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$

x	ν_1 [B-O] [cm^{-1}]	ν_2' [O-B-O]? [cm^{-1}]	ν_2 [O-B-O] [cm^{-1}]
1.00	648	511	~320
0.80	660	512	~330
0.60	657	520	~330
0.40	661	518	~320
0.20	664	520	~300
0.10	666	522	~350
0.05	668	522	~350
0.00	670	525	~350

5.5. Die Elektronenspektren

Grundsätzlich analog den Spektren im System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ sind auch die Elektronenspektren der Reihe $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$ zu diskutieren.
Wie im ersten Fall sind nur die spinverbotenen Übergänge beobachtbar. Unter den in B 2.6. dargelegten Gesichtspunkten kann die in Tabelle 23 vorgenommene Zuordnung als möglich gelten.

Wie aus Abbildung 29 ersichtlich ist sind die Spektren weniger strukturiert als die der Perowskite in der MK-Reihe $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ - vergleiche Abb. 15, S. 39 -. Bei den Mischkristallen mit K_2NiF_4-Struktur erkennt man eine sehr breite Bande bei ca. 9000 cm^{-1}. Das Maximum dieser Bande

Tabelle 23 : Bandenlage und mögliche Zuordnung der Elektronenspektren im System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$

x	$^6A_{1g} - {}^4T_{1g}$ [cm^{-1}]	$(^6A_{1g} - {}^4T_{2g})$? [cm^{-1}]	$(^6A_{1g} - {}^4A_{1g}/E_g)$? [$cm^{-1}$]
1.00*			
0.80	9200	17 700	20 600
0.60	9200	18 500?	23 300?
0.40	8800	18 200	
0.20	8800	18 200	22 200
0.10	8800	18 500	25 000

* die Präparate absorbieren zu 100 % über den gesamten Messbereich

kann dem energieärmsten Übergang $^6A_{1g} \longrightarrow {}^4T_{1g}$ zugeordnet werden. Diese Bande zeigt im Vergleich zur gleichen Bande in den MK mit Perowskitstruktur eine deutliche Rotverschiebung. Die durch Schultern sich andeutenden nächst höheren Übergänge sind nicht mehr eindeutig zuzuordnen, da sie vermutlich von charge-transfer-Übergängen überlagert werden.

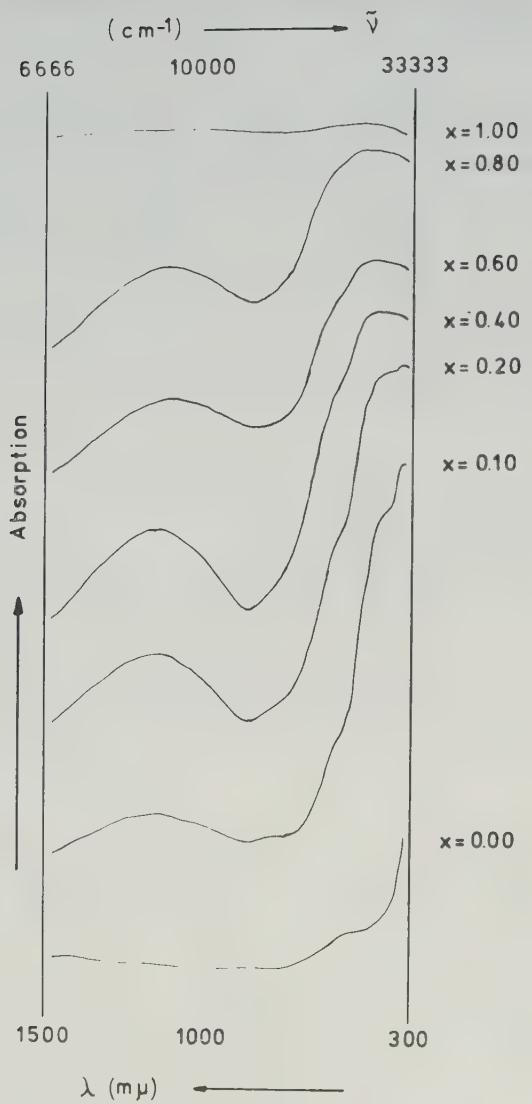


Abbildung 29 : Die Elektronenspektren im System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$

6. Zusammenfassung der Ergebnisse der magnetischen Messungen

Die untersuchten Perowskitmischkristalle und insbesondere die reinen Verbindungen $LaCrO_3$ und $LaFeO_3$ zeigen einige Besonderheiten im magnetischen Verhalten. Bei hohen Molenbrüchen x_{Cr} bzw. x_{Fe} sind die Suszeptibilitäten feldstärkenabhängig. Für einige MK konnte eine Curietemperatur T_C bestimmt werden, oberhalb derer die Feldstärkenabhängigkeit verschwindet. Wird bei einer bestimmten Zusammensetzung x ein Néelpunkt T_N und außerdem ein Curiepunkt T_C beobachtet, so liegt der Curiepunkt stets bei höherer Temperatur als der Néelpunkt.

6.1. Der Magnetismus von $LaCrO_3$

Abbildung 30 zeigt den Verlauf der Temperaturabhängigkeit der reziproken Suszeptibilität im Bereich zwischen 275 K und 295 K für $LaCrO_3$ (vgl. Abb. 18, S. 49 und Abb. 19, S. 50). Der Übersichtlichkeit halber sind nur die Werte für zwei verschiedene Feldstärken und für H_∞ im Diagramm berücksichtigt.

Mit steigender Temperatur sinken die $1/\chi$-Werte langsam ab, um bei T_N = 286 K (für H_∞) ein Minimum zu durchlaufen, χ_{Cr} beträgt hier $4053 \cdot 10^{-6}$. Innerhalb eines Temperaturintervalles von ca. 5^o steigt dann die $1/\chi$-Kurve zunächst sprunghaft an - bei 293 K beträgt χ_{Cr} nur noch $2220 \cdot 10^{-6}$ gegenüber einem theoretischen spin only-Wert von $6400 \cdot 10^{-6}$ für Cr^{3+}-Ionen bei dieser Temperatur. Die $1/\chi$-Kurve flacht dann wieder ab. Aus Abb. 18 (S.49) ist ersichtlich, daß über 350 K die $1/\chi$-Kurve in eine Gerade mit der Steigung $1/C = 0.299$ bzw. $C = 3.35$ übergeht. Ab einer Temperatur T_C von 290 K wird keine Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilitäten mehr beobachtet. Bemerkenswert ist auch, daß die Lage des Néelpunktes T_N in geringem Umfang abhängig ist von der Feldstärke und zwar derart, daß mit zunehmender

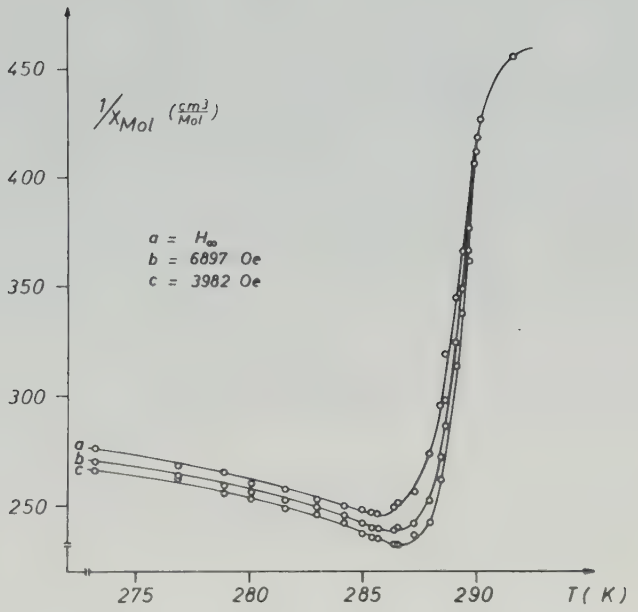


Abbildung 30 : Zur Feldstärkenabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität am Beispiel $LaCrO_3$

T_N = 286 [K] T_C = 290 [K]

Feldstärke sich der Néelpunkt nach tieferen Temperaturen hin verschiebt.

Der beobachtete Sprung in der $1/\chi$-Kurve in einem so engen Temperaturbereich ist auffällig. Man könnte zunächst daran denken, daß in diesem Temperaturbereich eine Gitterumwandlung stattfindet. Trotz eingehender Untersuchungen (Röntgen- und DTA-Experimente) konnte jedoch keine Phasen umwandlung bei dieser Temperatur festgestellt werden.

6.1.1. Der Magnetismus von $LaCrO_3$ im Bereich $T \leq T_N$

1957 konnten KOEHLER et al. [13] an Hand von Neutronenbeugungsexperimenten zeigen, daß im $LaCrO_3$, bei 77 K, die Spins der Chromionen antiferromagnetisch ausgerichtet sind. Eine Analyse der Neutronenbeugungslinien ergibt, daß die Spins in den drei Raumrichtungen abwechselnd entgegengesetzt orientiert sind. Die so entstandene Ordnung der Spins bildet den sogenannten G-Typ. Dieser läßt sich beschreiben durch zwei ineinander gestellte Untergitter innerhalb derer die Spins parallel ausgerichtet sind. Sind die Untergitter nicht identisch, wie z.B. in den Ferriten $M^{II}Fe_2O_4$ (M^{II} = paramagnetisches Kation), so resultiert bei antiferromagnetischer Kopplung der Untergitter Ferrimagnetismus. Sind sie zwar identisch, aber gegeneinander etwas verkanntet, sodaß sich die Momente nicht vollständig kompensieren können, so kommt es auch zu einer spontanen Magnetisierung und es läßt sich ein Sättigungsmoment berechnen. In diesem Fall sind die Suszeptibilitäten wie beim reinen Ferri- und Ferromagnetismus feldstärkenabhängig, allerdings nicht so stark ausgeprägt. Man spricht dann von "weak ferromagnetism", "schwachem Ferromagnetismus" oder "parasitärer Ferromagnetismus". Oft wird dieser Magnetismus vereinfacht auch als Ferrimagnetismus bezeichnet. Dieser liegt auch in $LaCrO_3$ vor, wie die Feldstärkenabhängigkeit der χ-Werte zeigt. Die spontane Magnetisierung ist 1963 von SMOLENSKII et al. [39] beschrieben worden. Er fand ein Sättigungsmoment von $6.4 \cdot 10^{-4}$ BM.

6.1.2. Der Magnetismus von $LaCrO_3$ im Bereich $T_C \leq T$

Nach der von Néel verallgemeinerten Form der Weiss'schen Molekularfeldtheorie [21], läßt sich das magnetische Verhalten oberhalb eines Curiepunktes bei ferri- bzw. parasitär ferrimagnetischen Substanzen mit Gleichung (1) beschreiben.

$$1/\chi_m = \frac{1}{C}\left[T - \theta_a - \frac{\theta_b^2}{T-\theta}\right] \qquad (1)$$

Gleichung (1) ist von Néel abgeleitet worden für Substanzen deren magnetische Struktur - unterhalb T_C - mit zwei Untergittern beschrieben werden kann. Es gilt dann $C = C_1 + C_2 \cdot C_1$ und C_2 sind die Curiekonstanten für die entsprechenden Untergitter. Wird das Glied $\frac{\theta_b^2}{T-\theta}$ in der Hyperbelgleichung (1) gleich null, so geht der Ausdruck in das Curie-Weiss'sche Gesetz über wie es für rein antiferromagnetische Substanzen gilt.

Zu bemerken ist noch, daß bei der Ableitung von Gleichung (1) Nahordnungen des Spins im Temperaturbereich um T_C nicht berücksichtigt sind.

Abbildung 31 veranschaulicht die Bedeutung der verschiedenen paramagnetischen Kenngrößen θ, θ_a, θ_b und C und wie sie sich aus der Geometrie der experimentellen $1/\chi$-Kurve bestimmen lassen.

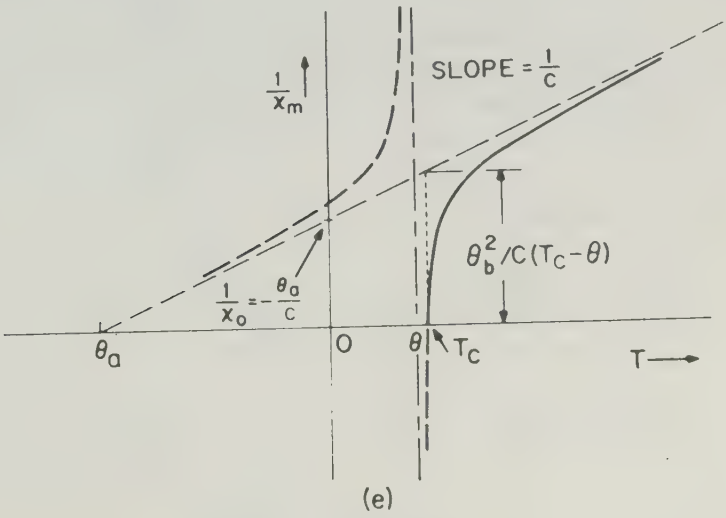


Abbildung 31 : Idealisierte Darstellung einer $1/\chi$-Kurve am Beispiel eines Ferrimagnetismus

ALEONARD und BARBIER [42] konnten zeigen, daß sich mit Gleichung (1) das paramagnetische Verhalten von Eisengranaten der Seltenen Erden sehr gut beschreiben läßt. Die von den Autoren u.a. untersuchten Verbindungen $5\ Fe_2O_3 \cdot 3\ Y_2O_3$ und $5\ Fe_2O_3 \cdot 3\ LuO_3$ sind ferrimagnetisch mit ähnlich hohen negativen Werten für θ_a (-1525 K bzw. -1496 K) wie sie hier am $LaCrO_3$ beobachtet wurden. Die Granate mit anderen SE wie z.B. Gd^{3+} sind nicht mit Gleichung (1) zu beschreiben, da die SE selbst paramagnetisch sind und somit zwei Untergitter nicht mehr zur Beschreibung eines Ordnungszustandes ausreichen.

Abbildung 32 stellt der experimentellen $1/\chi$-Kurve von $LaCrO_3$ eine nach Gleichung (1) berechnete Kurve gegenüber.
Aus den Messdaten ergeben sich die Konstanten θ, θ_a, θ_b und C zu : θ = 289 K; θ_a = -1430 K; θ_b^2 = -1725 K und C = 3.35 .

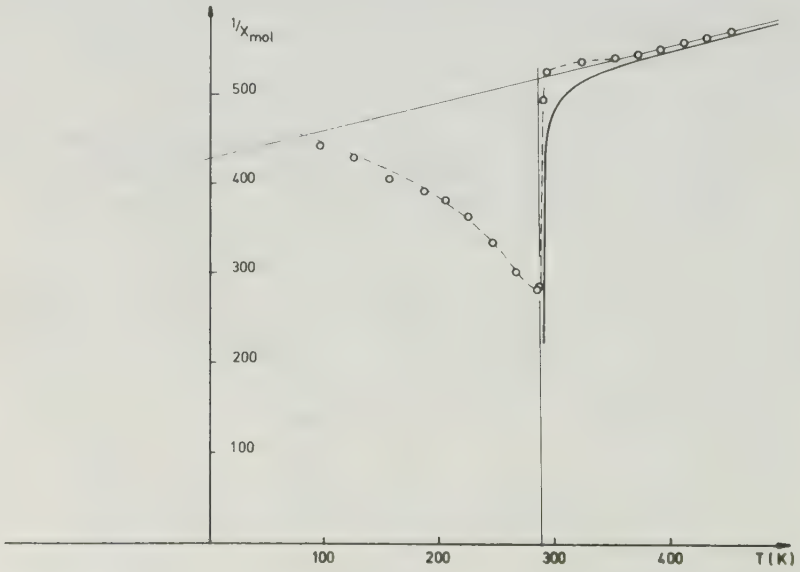


Abbildung 32 : Vergleich der experimentellen $1/\chi$-Kurve (gestrichelt) mit einer nach Gleichung (1) berechneten Kurve (durchgezogen). Die dünnen Linien sind die Asymptoten an die durch Gleichung (1) gegebene Hyperbel.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, stimmen die experimentellen Werte recht gut mit den berechneten Werten überein. Das paramagnetische Verhalten von $LaCrO_3$ oberhalb T_C läßt sich also mit Gleichung (1) beschreiben.

6.1.3. Der Magnetismus von $LaCrO_3$ im Bereich $T_N \leq T_C$

Nicht zu deuten ist der große Sprung in der $1/\chi$-Kurve zwischen 286 K und 293 K. Es lassen sich zwar Denkmodelle aufstellen, so z.B. daß die Verkanntung der Untergitter zurückgeht, jedoch ist keines der Modelle geeignet eine befriedigende Erklärung zu geben.

6.2. Der Magnetismus der Mischkristallreihen

GREIFENEDER [40] meint einen Zusammenhang zu erkennen zwischen der Statistik der ersten Koordinationssphäre (B 1.4.) und den magnetischen Eigenschaften von MK-Reihen, wenn das paramagnetische Ion durch ein diamagnetisches Ion gleicher Ladung und etwa gleicher Größe ersetzt wird. Er glaubt gerade am System $LaCrO_3$ - $LaGaO_3$ einige experimentelle Hinweise darauf gefunden zu haben und zwar derart, daß mit dem ersten auftreten "freier" paramagnetischer Kationen eine deutliche Abnahme des beobachteten Antiferromagnetismus einhergeht.
GREIFENEDER wählt als übersichtliche Darstellungsform ein y-x-Diagramm, wobei y als relative Suszeptibilität definiert ist zu

$$y = \frac{\chi_{MK}}{\chi_{theo}} \cdot 100\ [\%]$$

X ist der Molenbruch der entsprechenden MK-Reihe. (Für die Elemente mit der Elektronenkonfiguration d^1 bis d^5 der ersten Übergangsmetallreihe kann mit guter Näherung

die aus dem spin only-Wert berechnete Suszeptibilität X als X_{theo} verwendet werden.)
Der Vorteil dieser Darstellungsweise liegt dabei darin, daß in das Diagramm ohne weiteres die aus der Statistik zu berechnende Größe P_o (entspricht der Zahl der "freien" Kationen) eingezeichnet werden kann.

Trägt man bei dieser Darstellungsform die y-Werte für verschiedene Temperaturen T gegen x auf, so erhält man eine Isothermenschar.
Der Autor beobachtet nun im Kurvenverlauf einer jeden Isotherme einen Wendepunkt. Die Lage dieses Wendepunktes fällt zusammen mit dem Abheben der P_o-Kurve von der Abszisse. Es scheint also ein direkter Zusammenhang zwischen der Statistik und dem magnetischen Verhalten eines MK gegeben zu sein.

In den Abbildungen 33, 34 und 35 sind die y-Isothermen der hier untersuchten Systeme $LaCrO_3$ - $LaGaO_3$, $LaFeO_3$ - $LaGaO_3$ und $LaSrFeO_4$ - $LaSrGaO_4$ in der von GREIFENEDER vorgeschlagenen Form dargestellt.

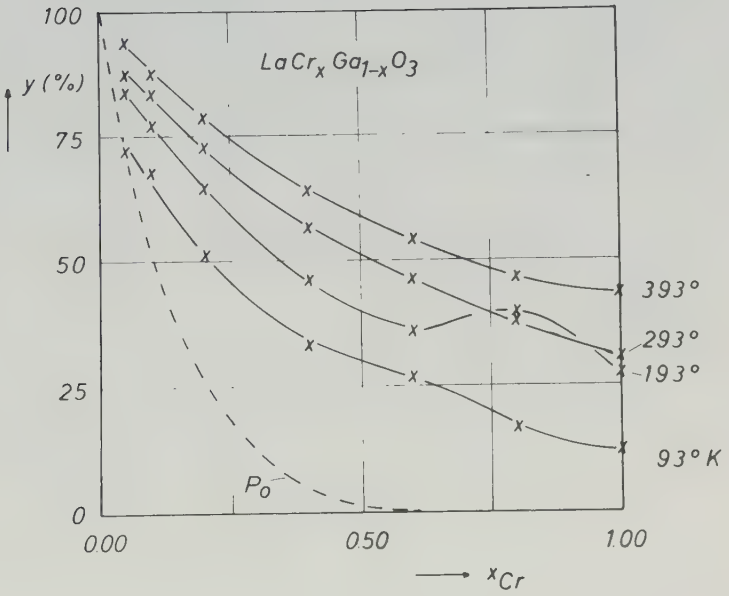


Abbildung 33 : Die relative Suszeptibilität y in Abhängigkeit vom Molenbruch x und der Temperatur T für das System $LaCr_xGa_{1-x}O_3$. Die 193°-Isotherme schneidet einen Néelpunkt und zeigt daher einen unruhigen Verlauf.

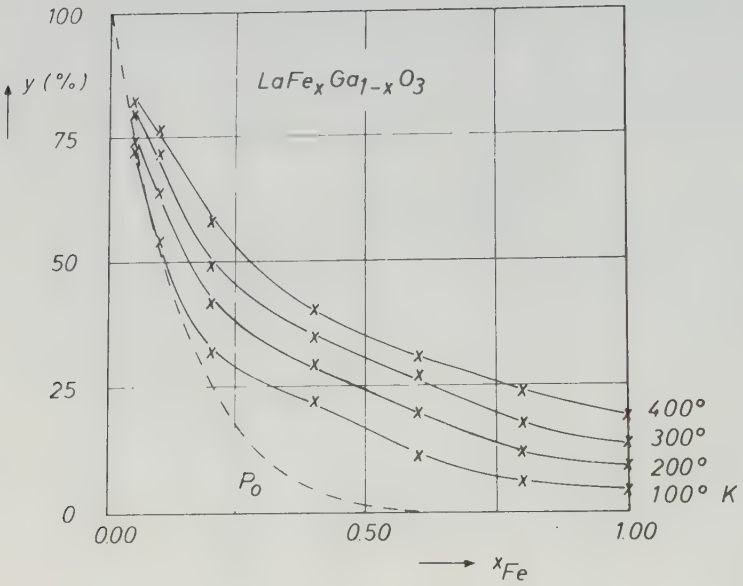


Abbildung 34 : Die relative Suszeptibilität y in Abhängigkeit vom Molenbruch x und der Temperatur T für das System $LaFe_xGa_{1-x}O_3$

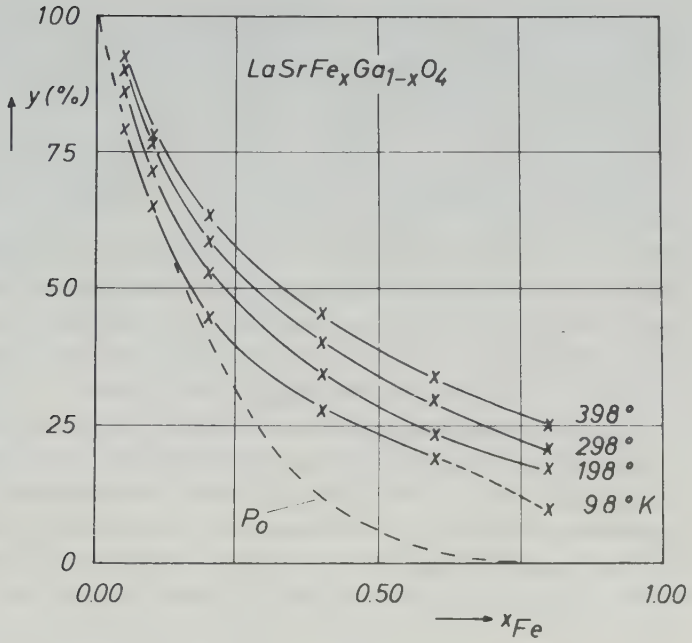


Abbildung 35 : Die relative Suszeptibilität y in Abhängigkeit vom Molenbruch x und der Temperatur T für das System $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$

Die Kurvenform und die Lage der y-Isothermen im y-x-Diagramm lassen folgende Besonderheiten erkennen.

1) Die y-Isothermen fallen beginnend mit x = 0.05 mit immer flacher werdender Krümmung ab.
   Dies entspricht einfach der Tatsache, daß mit steigendem Gehalt an paramagnetischen Ionen die magnetischen Kopplungen immer stärker werden. Andererseits heißt das, daß die X-Werte immer kleiner werden und damit auch die y-Werte.
   Wendepunkte konnten in keinem Fall beobachtet werden.

2) Die y-Isothermenschar jeder MK-Reihe konvergiert für hohe Diamagnetische Verdünnungen gegen y = 100 %.

Dem entspricht, daß bei Annäherung von x an 0.00 im MK nur noch so wenige freie paramagnetische Ionen vorliegen, sodaß sie den temperaturabhängigen magnetischen Wechselwirkungen nicht mehr unterliegen.

3) Die y-Isothermenschar ist bei der chromathaltigen MK-Reihe weitergefächert als bei den eisenhaltigen MK-Reihen.
Die Ursache dafür liegt wohl in der bekannten Eigenschaft, daß leere e_g-Orbitale - im Falle von Cr^{3+} - schwächer koppeln als halbbesetzte e_g-Orbitale - im Falle von Fe^{3+} -.

Die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen konnten den von GREIFENEDER beobachteten Zusammenhang zwischen Statistik einerseits und dem magnetischen Verhalten von MK-Reihen andererseits nicht bestätigen. Es erscheint auch einleuchtend, daß eine solch vereinfachende Annahme, wie sie die Statistik der ersten Koordinationssphäre beinhaltet, nämlich, daß Koordinationen höherer Ordnung ohne Einfluß sind, zur Deutung magnetischer Eigenschaften nicht herangezogen werden kann.

Grundlage einer Deutung des magnetischen Verhaltens der hier untersuchten MK-Reihen kann die von Néel verfeinerte Molekularfeldtheorie von Weiss sein, wie sie schon für $LaCrO_3$ benützt wurde.
Geht man davon aus, daß in den Perowskitmischkristallen und denen des K_2NiF_4-Typs zwei magnetische Untergitter zur Beschreibung notwendig sind, so kann man wie folgt interpretieren.
In den reinen Verbindungen $LaCrO_3$, $LaFeO_3$ und $LaSrFeO_4$ führt die Kopplung der Untergitter zu einer antiferromagnetischen Ordnung der Spins. Oberhalb einer Temperatur T_N bricht diese Kopplung zusammen und es wird paramagnetisches Verhalten beobachtet. Sind die Untergitter verkanntet, so resultiert bei Kopplung der Untergitter ein Antiferromagnetismus mit parasitärem Ferrimagnetismus, der

sich in einer Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilitäten bemerkbar macht. Oberhalb einer Temperatur T_C, ab derer keine Feldstärkenabhängigkeit mehr beobachtet wird, liegt dann Paramagnetismus vor.

Für $LaCrO_3$ konnte gezeigt werden, daß das magnetische Verhalten unter der Annahme eines Antiferromagnetismus mit parasitärem Ferrimagnetismus befriedigend zu erklären ist.

$LaFeO_3$ weist über den ganzen vermessenen Temperaturbereich einen in etwa konstanten $1/\chi$-Wert auf. Die Suszeptibilitäten sind, wie im $LaCrO_3$ unterhalb T_N, feldstärkenabhängig und sehr niedrig, woraus auf eine starke antiferromagnetische Kopplung zu schließen ist. Nach der Literatur [5] liegt T_N für $LaFeO_3$ dementsprechend hoch bei 738 K. Daß dem Antiferromagnetismus noch ein parasitärer Ferrimagnetismus überlagert ist, geht aus der Feldstärkenabhängigkeit der X-Werte hervor. SMOLENSKII et al. [39] haben unterhalb T_N eine spontane Magnetisierung mit einem Sättigungsmoment von $7.5 \cdot 10^{-2}$ BM nachgewiesen.

Die reine Verbindung $LaSrFeO_4$ konnte hier aus oben dargelegten Gründen (B 5.1.) nicht vermessen werden. Verläßliche Daten über den Magnetismus sind auch aus der Literatur nicht zu erhalten.
Vergleicht man die $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$-Mischkristalle, die im K_2NiF_4-Gitter kristallisieren mit den $LaFe_xGa_{1-x}O_3$-Mischkristallen für gleiches x, so zeigen die letzteren deutlich höhere Suszeptibilitäten als die Perowskit-Mischkristalle, was verständlich wird, da in der K_2NiF_4-Struktur nur eine zweidimensionale antiferromagnetische Kopplung möglich ist gegenüber einer dreidimensionalen im Perowskitgitter.

Mit dem Einbau des diamagnetischen Gallium an der Stelle der paramagnetischen Ionen werden "Störstellen" in den magnetischen Untergittern erzeugt. Diese "Störstellen" bewirken eine Schwächung der Kopplung der magnetischen Untergitter mit der Folge, daß sich die Néelpunkte T_N und die Curiepunkte T_C nach tieferen Temperaturen hin verschieben. Besonders deutlich zeigt sich dieser Sachverhalt

am System $LaCrO_3$ - $LaGaO_3$ (Abb. 18, S. 49 und Abb. 19, S. 50), aber auch die anderen beiden MK-Reihen lassen eine Wanderung der Néel- bzw. Curiepunkte in der erwateten Richtung erkennen (Abb. 12, S. 32 und Abb. 27, S. 77). Selbst bei hohen diamagnetischen Verdünnungen weisen die θ_a-Werte aller drei MK-Reihen darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen noch ein Néelpunkt zu erwarten ist. Ob auch ein Curiepunkt vorliegt kann nicht mit Sicherheit gesagt werden.

Der zunächst schwer zu deutende Kurvenverlauf der $1/\chi$-T-Kurven aller drei MK-Reihen, nämlich, daß bei mittleren Fe- bzw. Cr-Gehalten und mit sinkender Temperatur, die $1/\chi$-Kurve mit immer stärker werdender Krümmung zur Abszisse hin absinkt und bei Extrapolation auf $1/\chi = 0$ die Temperaturachse bei positiven Werten schneidet, findet dann eine Erklärung, wenn man, wie im Fall für $LaCrO_3$ gezeigt wurde, einen dem Antiferromagnetismus überlagerten parasitären Ferrimagnetismus annimmt. Ein weiterer Hinweis darauf ist die bei einigen MK im fraglichen Temperaturbereich beobachtete Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilitäten.

Einen Zusammenhang zwischen Koordination der Kationen durch gleichartige Ionen, wie er in der Statistik der ersten Koordinationssphäre vorausgesetzt wird, konnte nicht nachgewiesen werden. Ein solcher Zusammenhang ist bei statistischer Verteilung der Ionen im MK auch theoretisch nicht zu erwarten.

7. Das System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$ mit Fe(IV)

Wie in der Einleitung schon ausgeführt worden ist, sollte versucht werden, in der MK-Reihe $LaFe_xGa_{1-x}O_3$ nach Ersatz eines Teiles des dreiwertigen La durch das zweiwertige Sr zum Ladungsausgleich die äquivalente Menge Fe(III) zu Fe(IV) zu oxidieren. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß das Anionengitter des Perowskites vollständig erhalten bleibt. Es sei vorweggenommen, daß dieses Ziel unter den hier gegebenen experimentellen Bedingungen nicht voll erreicht werden konnte. Dies überrascht auch nicht, denn eine Reihe von bei höheren Temperaturen dargestellten oxidischen Fe(IV)-Verbindungen enthalten noch mehr oder weniger grosse Anteile an Fe(III) und besitzen deshalb Lücken im Sauerstoffgitter. Schon mehrere Autoren haben Anionendefizite bei Perowskiten nachweisen können [14, 38]. Es liegt daher nahe anzunehmen, daß auch in dem hier untersuchten System, wegen nicht vollständiger Oxidation von Fe(III) zu Fe(IV), ein Anionendefizit auftritt und die Präparate dementsprechend als $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$ zu formulieren sind.

7.1. Darstellungsbedingungen und Bestimmung des Fe(IV)-Gehaltes

Im betrachteten System ist es besonders wichtig die Präparate unter gleichen äußeren Bedingungen darzustellen, da der Oxidationsgrad (ein Maß für das Verhältnis Fe(IV) zu Fe(III)) stark von äußeren Einflüssen wie Temperatur, O_2-Druck, Basizität der Kationen usw. abhängt. Im Laufe der Versuche zeigte es sich, daß der erreichbare Oxidationsgrad der hier untersuchten MK-Reihe und damit der Fe(IV)-Anteil der Präparate bei gleichem x ausschließlich vom Sauerstoffdruck und der Abkühlrate der Präparate im Reaktionsofen abhängt.

In einem ersten Schritt wurden durch Festkörperreaktion der Oxide La_2O_3, Fe_2O_3, Ga_2O_3 und $SrCO_3$ bei 1300°C in Luft im Korrundschiffchen die MK mit einem x = 1.00 , 0.80 , 0.60 und 0.10 röntgenrein dargestellt. Homogene MK mit x = 0.40 und 0.20 konnten nicht präpariert werden. Es entstanden stets inhomogene Produkte, wobei es nicht gelang die einzelnen Komponenten zu identifizieren. Nur soviel kann gesagt werden, daß neben einer schwarzen Perowskitphase mindestens noch ein weißes Produkt entstanden war. Auf Grund der zusätzlich zu den erwarteten Perowskitlinien beobachteten Röntgenreflexe kann jedoch ausgeschlossen werden, daß La_2O_3, Ga_2O_3, Fe_2O_3 oder SrO unumgesetzt blieben.

Obwohl die orthorhombische $LaGaO_3$-Struktur nur durch eine verhältnismäßig kleine Verzerrung aus der kubischen Perowskitstruktur, wie sie im reinen $SrFeO_3$ vorliegt, hervorgeht, vollzieht sich der Übergang zwischen den beiden Strukturen nicht kontinuierlich, sodaß jedenfalls unter den hier angewandten Präparationsbedingungen keine lückenlose MK-Reihe zwischen dem orthorhombischen $LaGaO_3$ und dem kubischen $SrFeO_3$ existiert.

In einem zweiten Schritt wurden die homogenen Präparate zur Erhöhung des Oxidationsgrades mehrere Stunden in reinem Sauerstoff geglüht und anschließend abgekühlt. Am günstigsten erwies sich eine Ofentemperatur von 900°C bei einem Sauerstoffdruck von 1 at. Von diesen "Standardbedingungen" ausgehend, wurden die Präparate nach zwei verschiedenen Methoden nachbehandelt:

1) Herausnehmen der Pulver aus dem Ofen bei 900°C und Abschrecken an der Luft.

2) Langsames Abkühlen im O_2-Strom mit einer Abkühlrate von 100°/h bis auf Zimmertemperatur.

Da kein Autoklav zur Verfügung stand, konnte nicht unter höherem Sauerstoffdruck gearbeitet werden, wodurch eine weitere Erniedrigung der Reaktionstemperatur und damit

möglicherweise eine Erhöhung des Oxidationsgrades zu erreichen gewesen wäre.

Da es sich zeigte, daß die nach 2) hergestellten Präparate im Laufe der Zeit Sauerstoff abgeben und damit ihre Eigenschaften ändern, wurden die Untersuchungen wie magnetische Messungen, Röntgenaufnahmen, Oxidationsgradanalysen möglichst rasch nach Beendigung der Reaktion vorgenommen.
Sehr große Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Oxidationsgrades und damit des Fe(IV)-Gehaltes. Sowohl Versuche den Oxidationsgrad in einer reduzierenden Atmosphäre thermogravimetrisch zu bestimmen als auch Versuche, bei denen die zu analysierende Substanz mit Fe(II)-Lösung (nach $Fe^{2+} + Fe^{4+} = 2\ Fe^{3+}$) versetzt wurde, lieferten keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Erfolgreich war schließlich die Umsetzung der Probe mit konz. HCl unter Schutzgas. Das sich bildende Chlor nach der Gleichung

$$2\ Fe^{4+} + 2\ Cl^{-} = 2\ Fe^{3+} + Cl_2$$

wurde in KJ-Lösung übergetrieben und setzte dort eine äquivalente Menge an Jod frei. Diese ließ sich mit Thiosulfat titrieren. Eine Beschreibung der Apparatur und den Versuchsablauf findet sich in Kapitel C 9.

In Tabelle 24 sind die Analysenergebnisse zusammengefaßt.

Der Fe(IV)-Gehalt (Spalte 3) wurde aus der Oxidationsgradbestimmung ausgerechnet und in % auf den Fe-Gesamtgehalt (Spalte 6) bezogen. Das Sauerstoffdefizit y (Spalte 4) in der Formel $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$ wurde aus dem Fe(III)-Gehalt der Präparate berechnet.

In keinem Fall konnte eine vollständige Oxidation des Eisens zu Fe(IV) erreicht werden. Ein Vergleich des Fe(IV)-Gehaltes der Präparate mit gleichem Molenbruch x ergibt, daß die durch langsames Abkühlen im Ofen dargestellten Präparate (Variante 2) einen deutlich höheren

Tabelle 24 : Eisen- und Oxidationsgradanalysen im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$

Molenbruch x *	Variante	Oxid.Grad Fe(IV) % vom $Fe_{ges.}$ Gehalt	y	MG	Gesamteisen $Fe_{ber.}$ %	$Fe_{gef.}$ %
1.00 a	1	51.8	0.24	187.63	29.76	29.9_4
1.00 b	1	51.7	0.24	187.63	29.76	29.9_4
1.00 a	2	70.9	0.15	189.06	29.54	29.3_9
1.00 b	2	69.4	0.15	189.06	29.54	29.5_0
0.80 a	1	43.4	0.22	200.98	22.23	22.1_9
0.80 b	1	43.9	0.22	200.98	22.23	22.1_8
0.80 a	2	59.4	0.16	201.94	22.12	22.1_3
0.80 b	2	61.9	0.15	202.08	22.11	21.6_7
0.60 a	1	37.7	0.19	214.49	15.62	15.6_0
0.60 b	1	37.7	0.19	214.49	15.62	15.9_2
0.60 b	2	61.5	0.11	215.77	15.53	15.6_3
0.10 b	1	34.1	0.03	249.63	2.24	2.4_6
0.10 b	2	56.2	0.02	249.79	2.24	2.4_5

* Wenn möglich wurden vom selben Präparat zwei Analysen durchgeführt a : vor magnetischer Messung
b : nach magnetischer Messung

Fe(IV)-Gehalt aufweisen als die abgeschreckten Präparate. Dies ist verständlich, da die Stabilität der höheren Oxidationsstufe der Übergangsmetalle, insbesondere der 3d-Elemente, mit steigender Temperatur schnell abnimmt. Maximal konnten ca. 70 % des Eisens zu Fe(IV) oxidiert werden und zwar im reinen $SrFeO_{3-y}$. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [14], die für das Strontiumferrat bei höheren Temperaturen in einer O_2-Atmosphäre auch nur eine Oxidation des Eisens zu Fe(IV) entsprechend der Formel $SrFeO_{2,86}$ erreichen konnten.

Mit zunehmender Verdünnung des Eisens durch Gallium nimmt unter sonst gleichen Präparationsbedingungen der Fe(IV)-Anteil ab und erreicht bei x = 0.10 nur noch ca. 56 % des Gesamteisengehaltes. Möglicherweise spielt hier das sich mit x auch ändernde Sr/La-Verhältnis und damit die Basizität eine entscheidende Rolle. Mehr Wahrscheinlichkeit hat allerdings die Annahme, daß mit steigender Verdünnung durch Ga die im Innern der Kristallite befindlichen Fe(III)-Ionen der Oxidation schwerer zugänglich werden, da die Oxidation nach $2\ Fe^{3+} + 1/2\ O_2 = 2\ Fe^{4+} + O^{2-}$ bevorzugt an der Oberfläche der Kristalle stattfindet und bei hohem Fe-Gehalt durch Elektronenübergang nach $Fe^{4+} + Fe^{3+} = Fe^{3+} + Fe^{4+}$ sehr viel leichter ins Innere der Kristallite fortschreiten kann. Dem entspricht, daß CLEVENGER [41] im System $SrFeO_3$ - $SrTiO_3$ bei Gehalten von 10 % Fe überhaupt keine Oxidation zu Fe(IV) mehr erreichen konnte.

7.2. Röntgenographische Untersuchungen

Es ist bekannt [14], daß das unter hohem O_2-Druck hergestellte stöchiometrische $SrFeO_3$ kubisch mit a = 3.851 Å kristallisiert. In der Reihe $SrFeO_{3-y}$ nehmen die Gitterkonstanten mit wachsendem Fe(III)-Gehalt, und damit verbunden, mit wachsendem Sauerstoffdefizit etwas zu. Unterhalb eines Fe(IV)-Gehaltes von ca. 70 % tritt eine tetragonale Verzerrung des Gitters auf.

Die hier dargestellten $SrFeO_{3-y}$-Präparate mit 70 % bzw. 51 % Fe(IV) kristallisieren gleichfalls tetragonal, wobei sehr gute Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen Gitterkonstanten besteht (s. Tab. 25). Ein höherer Fe(III)-Gehalt und dementsprechend ein höheres Sauerstoffdefizit bewirkt eine geringfügige Vergrösserung der Gitterkonstanten und zugleich eine geringe Zunahme der tetragonalen Verzerrung, wie aus den c/a-Werten zu entnehmen ist. Der Effekt ist zwar nur sehr klein und liegt fast schon innerhalb der Fehlergrenzen der Gitterkonstantenbestimmung, aber er weist in die zu erwartende Richtung, denn die Fe(III)-Ionen sind größer als die Fe(IV)-Ionen.

Die Präparate der Reihe $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$ mit x = 0.80 und 0.60 lassen sich einwandfrei kubisch indizieren. Auch hier haben die Präparate mit höherem Fe(III)-Anteil die etwas größeren Gitterkonstanten.

Es ist schwer zu verstehen, warum ausgehend von der tetragonalen $SrFeO_{3-y}$-Phase durch einen Ersatz von Sr (r_{Sr}^{2+} = 1.12 Å) durch das etwas kleinere La (r_{La}^{3+} = 1.06 Å) und durch den Einbau des gegenüber Fe(IV) größeren Ga (r_{Ga}^{3+} = 0.62 Å) bei etwa gleichem Anionendefizit die Struktur kubisch wird. Der Toleranzfaktor t würde für diese Präparate sogar etwas kleiner werden als für $SrFeO_{3-y}$*.Aber

---

* Für $SrFeO_3$ ergibt sich mit r_{Fe}^{4+} = 0.53 Å - berechnet aus a/2 von $SrFeO_3$ abzüglich r_O^{2-} = 1.40 Å - ein t von 0.96 . r_{Fe}^{4+} = 0.53 Å paßt sich gut in die Reihe r_{Cr}^{4+} = 0.55 Å, r_{Mn}^{4+} = 0.54 Å ein.

Tabelle 25 : Gitterdaten und Oxidationsgrad im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$

Molenbruch x	Symmetrie	Variante	Oxid.Grad Fe(IV) %	a [Å]	b [Å]	c [Å]	c/a	V [Å^3]
1.00 [14]	T		47	3.853		3.882	1.008	57.63
1.00 [14]	T		68	3.851		3.867	1.004	57.35
1.00	T	1	51.7*	3.855(2)		3.870(1)	1.004	57.50
1.00	T	2	70.2*	3.851(2)		3.863(1)	1.003	57.30
0.80	C	1	43.8*	3.887(1)				58.74
0.80	C	2	60.6*	3.878(1)				58.32
0.60	C	1	37.7*	3.891(2)				58.92
0.60	C	2	61.5	3.881(1)				58.44
0.10	O-R	1	34.1	5.497(2)	5.522(2)	7.777(7)		(59.02)+
0.10	O-R Rh	2	56.2	nicht bestimmt				
0.00	O-R		0.0	5.490(1)	5.521(1)	7.770(2)		(58.88)+

C ≙ kubisch T ≙ tetragonal O-R ≙ orthorhombisch Rh ≙ rhomboedrisch

* Mittelwerte aus zwei Bestimmungen

\+ Volumen bezogen auf 1 Formeleinheit

sehr wahrscheinlich kann man den Toleranzfaktor überhaupt nicht auf Perowskite mit Anionenleerstellen anwenden, weil bei seiner Ableitung von einem Modell dicht gepackter Ionen ausgegangen wird.

Die Zunahme der Gitterkonstanten und damit auch des Zellvolumens mit kleiner werdendem x (x = 0.80 und 0.60) bei vergleichbarem Anionendefizit y ist auf den Ersatz von Fe(III) und Fe(IV) durch das größere Ga zurückzuführen, denn die auf der Zellkante liegenden oktaedrisch koordinierten Kationen zusammen mit den O^{2-}-Ionen bestimmen bei kubischen Perowskiten in erster Linie die Größe der Gitterkonstanten. Der Ersatz von Sr durch das kleinere La spielt demgegenüber eine untergeordnete Rolle, da bei Perowskiten mit Toleranzfaktoren unter 1.00, wie es bei $SrFeO_{3-y}$ der Fall ist, kein Kationen-Anionenkontakt mehr für die großen A-Ionen besteht.

Das Präparat mit x = 0.10 und dem geringsten Oxidationsgrad ist orthorhombisch.

Auffällig ist, daß das höher oxidierte Präparat (Variante 2) mit x = 0.10 im Röntgendiagramm zwei Phasen erkennen läßt, eine orthorhombische und eine rhomboedrische, deren Linienabfolge denen der Tief- und der Hochtemperaturmodifikation von $LaGaO_3$ entsprechen. Eine exakte Bestimmung der Gitterkonstanten der beiden Modifikationen war allerdings nicht möglich. Es ist denkbar, daß durch den Einbau von 10 % Sr und 10 % Fe(III) und Fe(IV)) in das $LaGaO_3$-Gitter die Umwandlungstemperatur orthorhombisch ⟶ rhomboedrisch, die für das reine $LaGaO_3$ 137°C beträgt, erniedrigt wird, sodaß bei Zimmertemperatur die beiden Phasen mit gleicher Zusammensetzung nebeneinander vorliegen können.

7.3. Magnetische Messungen

Zur magnetischen Messung kamen die MK mit x = 0.80 , 0.60 und 0.10 und zwar sowohl die Präparate mit hohem Fe(IV)-Gehalt (Variante 2) als auch diejenigen mit dem niederen Fe(IV)-Anteil (Variante 1). Außerdem wurden auch die beiden Strontiumferrate $SrFeO_{2,85}$ und $SrFeO_{2,76}$ gemessen. Mit Ausnahme von $SrFeO_{2,85}$ erwiesen sich die Suszeptibilitäten aller anderen Präparate im untersuchten Temperaturbereich als feldstärkenunabhängig. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 zusammengestellt und in den $1/\chi$-T-Diagrammen der Abbildungen 36 und 37 graphisch dargestellt.

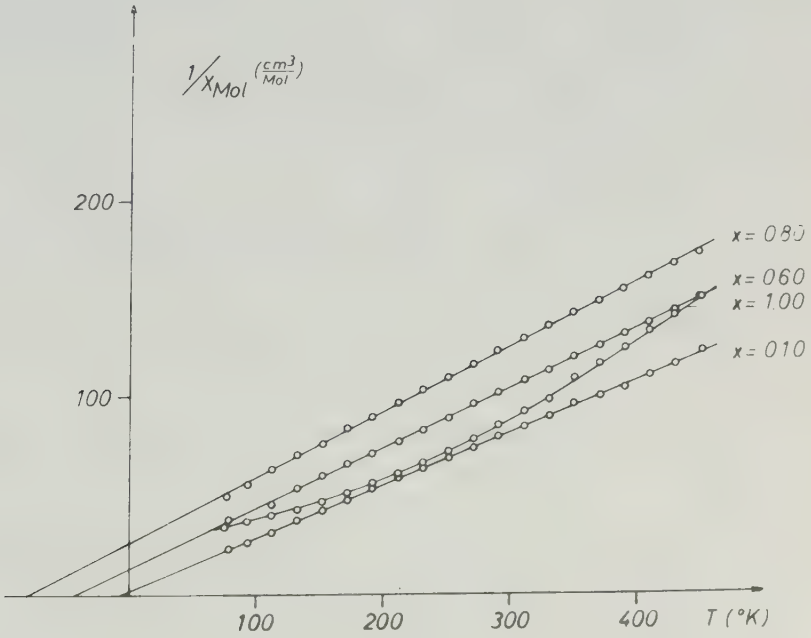


Abbildung 36 : Zur Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität $1/\chi_{Mol}$ im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$.
Präparate mit höherem Fe(IV)-Gehalt.

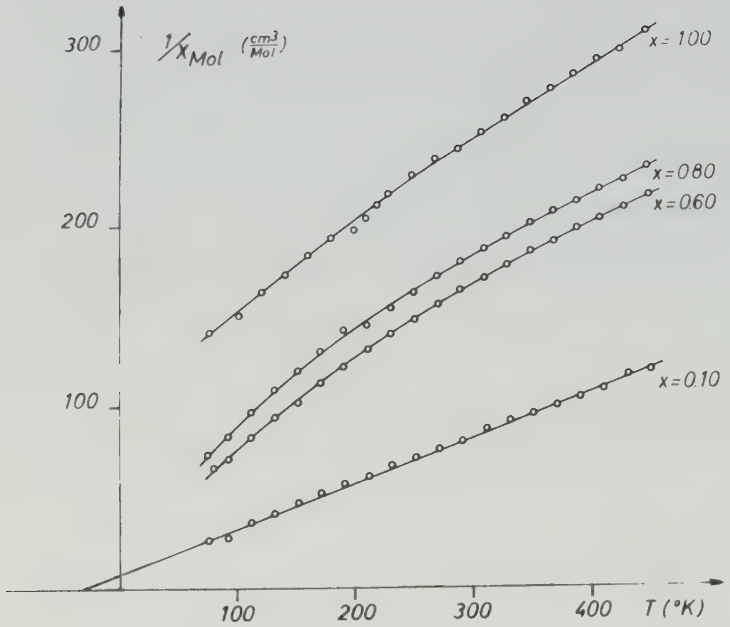


Abbildung 37 : Zur Temperaturabhängigkeit der reziproken Molsuszeptibilität $1/\chi_{Mol}$ im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$.
Präparat mit niederem Fe(IV)-Gehalt.

Zunächst seinen die Ergebnisse an den MK mit hohem Fe(IV)-Gehalt besprochen (Abb. 36). Die drei MK befolgen im gesamten Temperaturbereich das Curie-Weiss'sche Gesetz. Die θ-Werte nehmen mit zunehmender diamagnetischer Verdünnung des Eisens durch Gallium von θ = -80 K (x = 0.80) bis auf θ = -8 K (x = 0.10) ab. Die nach Curie-Weiss berechneten Momente steigen von 5.0 BM (x = 0.80) bis auf 5.6 BM (x = 0.10).

Tabelle 26 : Magnetische Kenngrößen im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$

x	1.00	1.00	0.80	0.80	0.60	0.60	0.10	0.10
Fe(IV) %	51.7	70.2	43.8	60.6	37.7	61.5	34.1	56.2
θ [K]				-80		-41	-35	- 8
C				3.09		3.33	4.15	3.83
μ_{eff} [B.M.]								
93 [K]	2.36*	4.54	3.01	3.69	3.26	-	5.19	5.35
193 [K]	2.89*	5.28	3.32	4.17	3.60	4.69	5.25	5.43
293 [K]	3.13	5.27	3.64	4.39	3.82	4.83	5.46	5.46
393 [K]	3.35	5.05	3.88	4.54	4.03	4.92	5.56	5.52
μ_{CW} [B.M.]								
93 [K]				5.03		-	(6.08)	5.57
193 [K]				4.96		5.17	5.70	5.54
293 [K]				4.95		5.15	5.70	5.53
293 [K]				4.97		5.16	5.79	5.58

* Werte für 103 [K] bzw. 203 [K]

Überraschend ist zunächst, daß die beiden MK mit x = 0.80 und 0.60 mit dem niederen Fe(IV)-Gehalt und mit dementsprechend höherem Fe(III)-Anteil ein wesentlich anderes magnetisches Verhalten zeigen, als die oben behandelten Fe(IV)-reicheren MK mit dem gleichen x. Die Suszeptibilitäten sind trotz des höheren Fe(III)-Gehaltes wesentlich niedriger und gehorchen nicht mehr dem Curie-Weiss'schen Gesetz. Im unteren Temperaturbereich sind die $1/\chi$-T-Kurven zur Abszisse hin schwach gekrümmt und ihr Verlauf deutet darauf hin, daß bei tiefen Temperaturen ein Curiepunkt zu erwarten ist (vgl. Kapitel B 6.).

Nur sehr stark diamagnetisch verdünnte MK mit x = 0.10 befolgen das Curie-Weiss'sche Gesetz, die Suszeptibilitäten unterscheiden sich nur geringfügig von denen des entsprechenden Fe(IV)-reicheren MK, aber die etwas flacher verlaufende Gerade führt zu einem höheren θ-Wert von θ = -30 K. Für die μ_{CW}-Werte erhält man 5.7 BM.

Von den beiden $SrFeO_{3-y}$-Präparaten (x = 1.00) zeigt das mit dem höheren Fe(IV)-Gehalt von 70 % einen zur Abszisse hin konvex gekrümmten Verlauf, der wahrscheinlich durch einen bei ca. 220 - 250 K liegenden Néelpunkt hervorgerufen wird. Außerdem sind die X-Werte unterhalb 223 K feldstärkenabhängig. Die hier an diesem Präparat erhaltenen X-Werte liegen etwas höher als die von MCCHESNEY et al. [14] für ein Präparat der Zusammensetzung $SrFeO_{2,84}$ angegebenen Werte, doch ist der Kurvenverlauf im $1/\chi$-T-Diagramm ähnlich. Die amerikanischen Autoren machen allerdings keine Angaben über eine Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilitäten ihrer Präparate.

Wie bei den Fe(IV)-ärmeren MK sind auch bei dem geringer oxidierten Präparat $SrFeO_{2,76}$ die Suszeptibilitäten wesentlich geringer und zeigen damit, daß stärkere antiferromagnetische Wechselwirkungen vorliegen. Dementsprechend liegen auch die μ_{eff}-Werte mit 2.3 bis 3.3 BM niedrig. Vergleichswerte aus der Literatur zu einem Präparat mit dieser Zusammensetzung waren nicht zu finden.

Die Deutung dieser Ergebnisse bereitet Schwierigkeiten, da das Eisen in zwei Oxidationsstufen nebeneinander vorliegt. Die Tatsache, daß die Fe(IV)-ärmeren und damit Fe(III)-reicheren Präparate bei gleichem x beträchtlich niedrigere Suszeptibilitäten aufweisen als die Fe(IV)-reicheren Präparate erscheint zunächst überraschend, da Fe(III) mit der Konfiguration $3d^5$ ein höheres Moment mit 5.9 BM hat als Fe(IV) im $3d^4$-high-spin-Zustand mit einem spin only-Wert von nur 4.9 BM. Eine Erklärung dafür könnte sein, daß die Bedingungen für eine antiferromagnetische Kopplung zwischen d^5-Kationen, in denen beide e_g-Orbitale einfach besetzt sind, begünstigt ist gegenüber

einer Kopplung an der d^4-Kationen mit einem leeren e_g-Orbital beteiligt sind. Noch ungünstiger würden die Voraussetzungen für eine antiferromagnetische Kopplung, wenn die Fe(IV)-Kationen im low-spin.Zustand vorlägen, weil dann die beiden e_g-Orbitale unbesetzt sind.

Über die Größe des Momentes der Fe(IV)-Ionen in den eisenreichen Präparaten läßt sich wegen der antiferromagnetischen Wechselwirkung nichts aussagen. Allein bei dem stark verdünnten Präparat mit x = 0.10 ist ein solcher Versuch zulässig.

Zweckmäßigerweise geht man dabei von den nach Curie-Weiss berechneten Momenten μ_{CW} aus, denn diese entsprechen dem Moment, dem das Kation bei hohen Temperaturen zustrebt, bei denen die magnetischen Wechselwirkungen zu vernachlässigen sind.

Aus dem analytisch bekannten Fe(IV)-und Fe(III)-Gehalt und den Momenten dieser Kationen läßt sich das theoretisch zu erwartende Gesamtmoment berechnen und mit dem gefundenen Wert vergleichen.

Das Fe(IV)-Ion kann, wie schon eingangs erwähnt wurde, sowohl in der "high-spin-Form" ($d^3_{t2g} d^1_{eg}$) als auch in der "low-spin-Form" (d^4_{t2g}) auftreten. Während der spin only-Wert für die erste Form μ = 4.9 BM beträgt, ergibt die letztere nur ein μ = 2.8 BM. Nach der Theorie kann am Moment der "low-spin-Form" allerdings auch noch ein Bahnmoment beteiligt sein, sodaß das Gesamtmoment je nach der Größe der Kopplungskonstanten bis auf 3.8 BM ansteigen kann. Jedoch ist bei den im hiesigen Laboratorium [15] untersuchten Alkaliferraten(IV) nur der niedrigere spin-only-Wert gefunden worden, sodaß im folgenden auch nur mit diesem für die low-spin-Konfiguration gerechnet werden soll.

Ohne Wechselwirkung verhalten sich die Suszeptibilitäten verschiedener paramagnetischer Kationen in einem MK additiv, deshalb gilt:

$$\mu_{so} \text{ bzw. } \mu'_{so} = \sqrt{\gamma \cdot \mu^2_{Fe^{4+}} + (1-\gamma) \cdot \mu^2_{Fe^{3+}}} \quad [BM]$$

wobei μ_{so} den berechneten Wert für einen "high-spin"-Zustand des Fe(IV)-Ions kennzeichnet und μ'_{so} den berechneten Wert für einen "low-spin"-Zustand. γ entspricht dem Fe(IV)-Anteil am Gesamteisen. Mit μ = 5.9 BM für Fe(III) und dem oben angeführten Werten von μ = 4.9 BM bzw. μ = 2.8 BM für Fe(IV) ergeben sich dann für die beiden MK mit x = 0.10 folgende Werte:

γ = 0.341

high-spin	μ_{so} = 5.6 BM	
low-spin	μ'_{so} = 5.1 BM	gef. μ_{CW} = 5.7 BM

γ = 0.562

high-spin	μ_{so} = 5.4 BM	
low-spin	μ'_{so} = 4.4 BM	gef. μ_{CW} = 5.5 BM

Der Vergleich mit den nach Curie-Weiss berechneten Momenten μ_{CW} = 5.7 BM für den Fe(IV)-ärmeren MK und von μ_{CW} = 5.5 BM für den Fe(IV)-reicheren zeigt übereinstimmend, daß Fe(IV) in diesen Präparaten im high-spin-Zustand vorleigt.

C EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung von polynären Oxiden

Ternäre und höhere Oxide lassen sich durch Glühen der binären Oxide darstellen. Da die letzteren aber meistens selbst bei hohen Temperaturen dargestellt werden und daher wenig reaktionsfähig sind, erfordert diese Methode meistens sehr lange Glühzeiten und sehr hohe Temperaturen, um zu homogenen und gut kristallisierten Produkten zu gelangen. In vielen Fällen ist es günstiger, von Lösungen der betreffenden Metalle auszugehen, diese einzudampfen und den Rückstand zu den Oxiden zu verglühen. Hierbei wird meist eine gute Durchmischung der einzelnen Komponenten gewährleistet, es sei denn, die Löslichkeiten der auskristallisierenden Salze sind sehr verschieden. Die Oxide entstehen bei relativ tiefen Temperaturen und sind deshalb reaktionsfähig, sodaß insgesamt kürzere Reaktionszeiten und niedrigere Temperaturen für die Darstellung der gemischten Oxide erforderlich sind.

Besonders geeignet sind die Lösungen der Metallnitrate für dieses Verfahren, weil diese sich verhältnismäßig leicht beim Erhitzen zu den Oxiden zersetzen.

1.1. Darstellung der Präparate nach der Nitratmethode

Sämtliche Präparate der MK-Reihen $LaFe_xGa_{1-x}O_3$, $LaCr_xGa_{1-x}O_3$ und $LaSrFe_xGa_{1-x}O_4$ wurden durch Zersetzung der Nitrate, bei den strontiumhaltigen Präparaten unter Zusatz von $SrCO_3$, und anschließendem Glühen des entstandenen Oxidgemisches dargestellt.

Die in einer Platinschale eingewogenen stöchiometrischen Mengen an Metallnitraten bzw. $SrCO_3$ werden in wenig Wasser gelöst, mit einem Oberflächenverdampfer vorsichtig eingedampft und anschließend über einem Brenner bis zum Ende

der Entwicklung nitroser Gase zersetzt. Die so erhaltenen Produkte bestehen bereits zu ca. 90 % aus den entsprechenden Oxiden. Nach Verreiben in einer Achatschale wird im Korrundschiffchen im Röhrenofen bei 1000°C die Zersetzung zu Ende geführt und die entstandenen reaktionsfähigen Oxide zur Umsetzung gebracht. Anschließend werden die Präparate bei 1300°C getempert. Ofenatmosphäre und Temperzeiten sind variabel. Über ihren Einfluß auf die Beschaffenheit der Präparate wird in den entsprechenden Kapiteln berichtet.

2. Darstellung der Fe(IV)-Präparate

Sämtliche Präparate wurden durch einfache Festkörperreaktion der entsprechenden Metalloxide bzw. von $SrCO_3$ im Röhrenofen dargestellt. (Vergleiche dazu Kapitel B 7.1.)

3. Ausgangssubstanzen

$La(NO_3)_3 6H_2O$	p.a.	Merck
$Ga(NO_3)_3 8H_2O$	p.a.	Merck
$Fe(NO_3)_3 9H_2O$	p.a.	Merck
$Cr(NO_3)_3 9H_2O$	p.a.	Merck
La_2O_3	99.997%	Fluka
Ga_2O_3	99.99 %	Riedel de Haen
Fe_2O_3	p.a.	Merck
$SrCO_3$	p.a.	Merck

4. Röntgenographische Untersuchungen

Alle Aufnahmen wurden auf einem selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer der Firma Philips bei Raumtemperatur angefertigt. Die mitgezeichneten Winkelmarken ermöglichten die Ausmessung der Reflexe, die in Bezug auf den [220]-Reflex eines Goldpräparates mit $2\,\theta = 64.58^{\circ}$ korrigiert wurden.

5. Magnetische Messungen

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit der unter [25] beschriebenen Magnetwaage durchgeführt. Diese nach der Methode von Gouy arbeitende Apparatur liefert als Messgröße die Molsuszeptibilität χ_{Mol}, wenn die übrigen Parameter der untenstehenden Gleichung bekannt sind.

$$\chi_{Mol} = \frac{2h \cdot MG}{m \cdot H'^2} \; (\Delta m - \Delta m_{Rö}) - \chi_{Mol\,Dia} \qquad (cm^3/Mol)$$

h = Füllhöhe

m = Einwaage

MG = Molekulargewicht bezogen auf 1 Mol Fe bzw. 1 Mol Cr

Δm = Gewichtsänderung bei der Feldstärke H

$\Delta m_{Rö}$ = Korrekturglied (Diamagnetisches Röhrchen)

$H'^2 = \frac{H^2 \cdot 1000}{981}$

χ_{MolDia} = Korrekturglied (Atomdiamagnetismus)

Vermessen wurde, wenn die Substanzen eine Feldstärkenabhängigkeit zeigten bei fünf verschiedenen Feldstärken, war keine Feldstärkenabhängigkeit zu beobachten bei drei Feldstärken. Der Wert von H wurde vor jeder Messung an Hand einer $NiCl_2$-Lösung bestimmt. Die Extrapolation

feldstärkeabhängiger Suszeptibilitäten erfolgte linear auf den Wert 1/H = O. Die scheinbaren Gewichtsänderungen Δm, die Temperatur und drei Kontrollgrössen wurden mit einem Zwölfpunktschreiber über den gesamten Messbereich von ca. 77 K bis ca. 455 K registriert. Auch die leeren Röhrchen wurden zur Bestimmung der diamagnetischen Röhrchenkorrektur $\Delta m_{Rö}$ zuvor im ganzen Temperaturbereich vermessen.
Die Korrektur der Messwerte um den diamagnetischen Anteil der Atome χ_{MolDia} erfolgte mit den Werten nach Selwood.

6. Die Reflexionsspektren

Die Reflexionsspektren wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer M 4 Q III aufgenommen. Als Standard fand zwischen 2000 cm^{-1} und 700 cm^{-1} Bariumsulfat und zwischen 700 cm^{-1} und 320 cm^{-1} Schwefel Verwendung.Die Spektren in Abbildung 22 wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen registriert [43, 44].

7. Die IR-Spektren

Alle Spektren wurden an KBr-Presslingen gewonnen.Gemessen wurde auf einem selbstregistrierenden Photometer der Firma Beckmann.

8. DTA-Untersuchungen

Die DTA-Messungen wurden in einer "Mini-DTA" der Firma Lenseis durchgeführt. Als Standard diente ein hochgeglühtes Al_2O_3.
Folgende Standardbedingungen wurden immer eingehalten :

Platintigel als Messgefäss
Argon als Schutzgas

Aufheizrate 20/min
Papiervorschub 240 mm/h
Messbereich T 20 mV

Abbildung 38 gibt schematisch ein typisches DTA-Diagramm wieder wie man es unter den oben aufgeführten Bedingungen erhält.

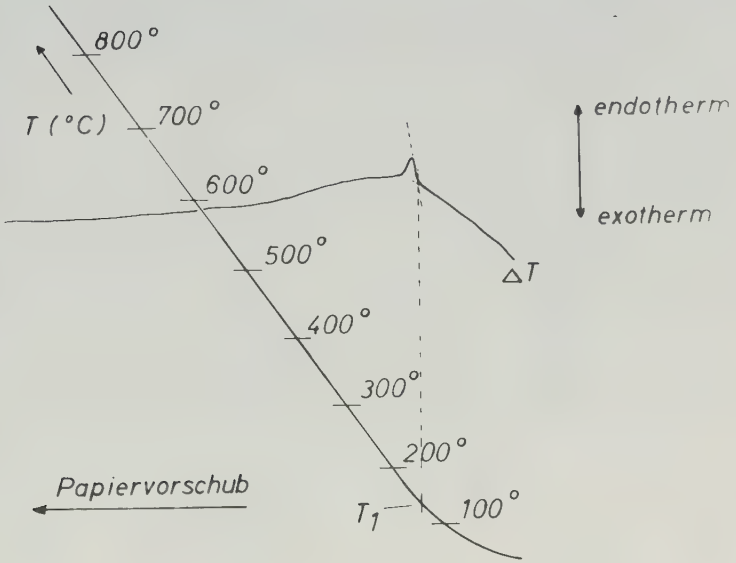


Abbildung 38 : Schematische Darstellung eines DTA-Diagrammes

9. Analysenergebnisse im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$ zur Bestimmung des Gesamteisengehaltes und des Fe(IV)-Anteiles

Die zur Bestimmung der Größe y - des Anionendefizites - notwendigen Oxidationsgradanalysen wurden alle mit Hilfe der in Abbildung 39 aufgezeichneten Apparatur vorgenommen.

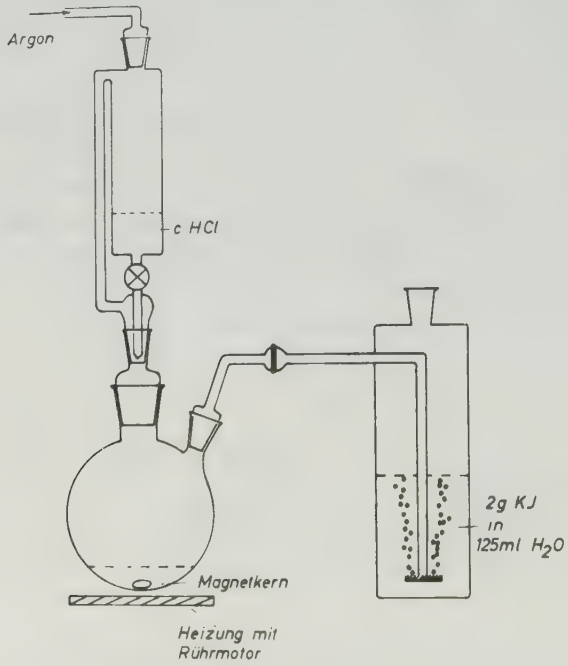


Abbildung 39 : Apparatur zur Bestimmung des Oxidationsgrades

Dabei wurde die mit konz. HCl ablaufende Reaktion

$$2\ Fe^{4+} + 2\ Cl^- \longrightarrow 2\ Fe^{3+} + Cl_2$$

zur Bestimmung des Fe(IV)-Gehaltes der Präparate benützt.

Die ca. 100 mg Eisen enthaltende zu analysierende Substanzmenge wird in einen Zweihalskolben (250 ml) mit aufgesetztem Tropftrichter mit Niveauausgleich und Gaseinleitungsrohr eingewogen. Unter einem steten Argonstrom und unter Rühren werden 25 ml konz. HCl zugetropft. Das entwickelte Chlor wird mit dem Argonstrom in eine Vorlage übergetrieben die in 125 ml H_2O 2 g KJ gelöst enthält. Um Analysenfehler zu vermeiden, die dadurch entstehen können, daß sich das freigesetzte Chlor in der vorgelegten Salzsäure löst, muß die Lösung ca. eine Stunde bei Siedetemperatur gerührt werden. Das in der Vorlage nach

$$Cl_2 + 2\ J^- \longrightarrow 2\ Cl^- + J_2$$

frei werdende Jod wird dann mit 0.1 n Thiosulfatlösung gegen Stärke als Indikator titriert. Zur Ermittlung des Gesamteisengehaltes kann die im Zweihalskolben zurückbleibende Lösung direkt verwendet werden. Nach Reduktion mit Sn(II)-Chlorid und mit anschließender Entfernung des überschüssigen Sn(II) mit kalt gesättigter $HgCl_2$-Lösung wird mit gegen Oxalat eingestellter Ce(IV)-Sulfatlösung potentiometrisch titriert.
Tabelle 27 gibt einen Überblick über die erhaltenen Analysenwerte. Nach Möglichkeit wurden immer zwei Analysen von demselben Präparat ausgeführt.

Tabelle 27 : Ergebnisse der Oxidationsgradanalysen im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$

x	Einwaage	Verbrauch* $S_2O_3^{2-}$	Fe(IV)-Gehalt	Verbrauch+ Ce(IV)	Gesamteisengehalt	Y	Oxyd.grad % Fe(IV)	MG
	[mg]	[ml]	[mg]	[ml]	[mg]			
1.00	210.9	5.86	32.73	11.67	63.15	0.24	51.83	187.63
1.00	230.4	6.38	35.63	12.75	68.99	0.24	51.65	187.63
1.00	278.7	10.40	58.08	15.14	81.92	0.15	70.90	189.06
1.00	253.7	9.30	51.94	13.83	74.83	0.15	69.41	189.06
0.80	361.8	6.24	34.85	14.84	80.30	0.22	43.40	200.98
0.80	191.0	3.33	18.60	7.83	42.37	0.22	43.90	200.98
0.80	223.5	5.26	29.38	9.14	49.46	0.16	59.40	201.94
0.80	342.1	8.21	45.85	13.70	74.13	0.15	61.85	202.08
0.60	511.3	5.39	30.10	14.75	79.78	0.19	37.73	214.49
0.60	329.4	3.54	19.77	9.69	52.43	0.19	37.71	214.49
0.60	444.2	7.65	42.72	12.83	69.42	0.11	61.54	215.77
0.10	646.4	0.97	5.42	2.94	15.91	0.09	34.07	249.63
0.10	515.0	1.27	7.09	2.33	12.61	0.02	56.22	249.79

* 0.10 n Thiosulfatlösung von Merck

+ Faktor der Ce(IV)-Lösung 0.09689

10. Indizierungen im System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_{3-y}$

In den folgenden Tabellen sind die vollständigen Indizierungen der einzelnen Präparate aufgeführt. Berechnet wurden die Werte $\sin^2\theta_{cal}$ mit einem Rechnerprogramm "Giver".

Tabelle 28 : Indizierung der MK mit x = 1.00

links weniger oxidiert y=0.24 - rechts stärker oxidiert y=0.15

tetragonal: a = 3.855(2) Å
c = 3,870(1) Å

tetragonal: a = 3.851(1) Å
c = 3.863(1) Å

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ obs	cal	hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ obs	cal
001	399	396	001	399	398
100		399	100		400
101	797	795	101	802	798
110		798	110		800
111	1197	1195	111	1199	1198
002	1588	1585	112	1595	1590
200	1604	1597	102	1991	1990
112	2388	2383	201		1998
211	2397	2392	210	2004	2000
202	3183	3183	112	2392	2390
220		3193	211	2402	2398
103	3969	3965	202	3185	3180
301	3997	3990	220	3195	3200
310		3993	103	3978	3978
113	4367	4364	301	4003	3998
311	4391	4389	310		4000
222	4775	4779	113	4379	4378
213	5563	5562	311	4400	4398
312	5584	5578	222	4785	4790
321		5586	213	5576	5578
004	6335	6339	312	5593	5590
			321		5598
			004	6362	6361

Tabelle 29 : Indizierung der MK mit x = 0.80

links weniger oxidiert
y = 0.22
kubisch : a = 3.887(1) Å

rechts stärker oxidiert
y = 0.16
kubisch : a = 3.878(0.5) Å

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ obs	cal	hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ obs	cal
100	395	393	100	396	395
110	787	785	110	789	789
111	1181	1178	111	1186	1184
200	1571	1570	200	1579	1578
210	1970	1963	210	1976	1973
211	2356	2356	211	2367	2367
220	3139	3141	220	3159	3156
310	3925	3926	310	3947	3945
311	4315	4319	311	4340	4340
222	4705	4711	222	4737	4734
321	5489	5497	321	5524	5523
400	6271	6282	400	6311	6312
			330 411	7104	7101

Tabelle 30 : Indizierung der MK mit x = 0.60

links weniger oxidiert
y = 0.19

kubisch : a = 3.891(2) Å

hkl	$\sin^2\theta.10^4$ obs	cal
100	393	392
110	784	784
111	1175	1176
200	1565	1567
210	1958	1959
211	2350	2351
220	3132	3235
310	3914	3918
311	4304	4310
222	4694	4702
321	5478	5486
400	6257	6269

rechts stärker oxidiert
y = 0.11

kubisch : a = 3.881(1) Å

hkl	$\sin^2\theta.10^4$ obs	cal
100	398	394
110	791	788
111	1187	1182
200	1579	1576
210	1973	1970
211	2367	2364
220	3154	3152
310	3941	3940
311	–	–
222	4724	4728
321	5516	5516
400	6303	6304
330 411	7085	7092

Tabelle 31 : Indizierung vom MK mit x = 0.10 und Y = 0.03

orthorhombisch: a = 5.497(2) Å
b = 5.522(2) Å
c = 7.777(7) Å

hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ obs	cal	hkl	$\sin^2\theta \cdot 10^4$ obs	cal
110	393	391	040	3112	3113
002		392	224	3136	3133
020		778	400	3152	3141
112	784	783	314		3531
200		785	006	3537	3531
121		1073	402		3538
013	1081	1077	242	4288	4291
211		1078	026		4309
103		1079	422	4314	4312
022	1174	1171	206		4316
202	1180	1178	044	4679	4682
220	1572	1564	404	4704	4711
004		1569	152	5453	5453
130	1949	1947	244	5471	5468
222		1956	136		5478
114	1958	1960	424		5489
310		1962	316		5493
132	2343	2340	512	5491	5495
024	2352	2345			
312	2359	2354			
204		2355			

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] M.Marezio, J.P.Remeika u. P.D.Dernier, Acta Crystallogr. B26, 2008 (1970)

[2] S.Geller u. E.A.Wood, Acta Crystallogr. 9, 563 (1956)

[3] S.Geller u. P.M.Raccah, Physical Review B2, 1167 (1970)

[4] G.V.Subba Rao, C.N.R.Rao u. J.R.Ferraro, Appl.Spect. 24, 436 (1970)

[5] D.Treves, J.appl.phys. 36, 1033 (1965)

[6] J.P.Traverse u. R.Berjoan, C.R. [Paris] 276C, 1167 (1973)

[7] S.Geller, Acta Crystallogr. 10, 243 (1957)

[8] N.Terao, C.R. [Paris] 276C, 125 (1973)

[9] N.Terao, C.R. [Paris] 276C, 5 (1973)

[10] S.Geller, P.J.Curlander u. G.F.Ruse, Mat.Res.Bull. 9, 637 (1974)

[11] S.Geller, J.chem.phys. 24, 1236 (1956)

[12] R.Aléonard, J.Mareschal, R.Pauthernet, J.-P.Rebouillat u. V.Zarubica, C.R. [Paris] 262B, 799 (1966)

[13] W.C.Koehler u. E.O.Wollan, J.phys.chem.solids, 2, 100 (1957)

[14] J.B.McChesney, R.C.Sherwood u. J.F.Potter, J.chem.phys. 43, 1907 (1965)

[15] D.Greifeneder, unveröffentlicht

[16] F.Kanamaru, H.Miyamoto, Y.Mimura u. M.Koizumi, Mat.Res.Bull. 5, 257 (1970)

[17] Y.Takeda, M.Shimada, F.Kanamaru u. M.Koizumi, Mat.Res.Bull. 9, 537 (1974)

[18] R.D.Shannon u. P.D.Prewitt, Acta Crystallogr. B25, 925 (1969)

[19] M.Marezio u. P.D.Dernier, Mat.Res.Bull. 6, 23 (1970)

[20] G.H.Jonker, Physica 22, 720 (1956)

[21] L.Néel, Ann.Phys. 3, 137 (1948)

[22] Rechnerprogramm "Giver", K.Krogmann, Karlsruhe (1967)

[23] J.A.W.Dalziel, J.chem.soc. 1959II, 1993 (1959)

[24] Rechnerprogramm "Guinier", K.Krogmann, Karlsruhe (1967)
[25] D.Babel u. D.Greifeneder, Chem.Ing.Technik 39, 812 (1967)
[26] M.Couzi u. P.V.Huong, J.chem.phys. 69, 1339 (1972)
[27] J.Baran, Z.Naturforsch. 30B, 136 (1975)
[28] H.L.Schläfer u. G.Gliemann, Einführung in die Liganden-feldtheorie
[29] M.Faucher u. P.Caro, J.chem.phys. 63, 446 (1975)
[30] C.Rango, G.Tsoucaris u. C.Zelwer, Acta Crystallogr. 20, 590 (1966)
[31] F.Waldner, Fortschr.Miner. 42, 241 (1966)
[32] K.A.Müller, W.Berlinger u. F.Waldner, Phys.rev.lett. 21, 814 (1968)
[33] E.Herdtweck, unveröffentlicht
[34] F.-J.Weißenhorn, Dissertation Tübingen (1972)
[35] S.Geller u. V.B.Bala, Acta Crystallogr. 9, 1019 (1956)
[36] G.Blasse, J.inorg.nucl.chem. 27, 2683 (1965)
[37] D.Babel, Habilitationsschrift Tübingen (1967)
[38] B.C.Toffield, C.Greaves u. B.E.F.Fender, Mat.Res.Bull. 10, 737 (1975)
[39] G.A.Smolenskii, V.M.Yudin, E.S.Sher u. Y.E.Stolypin, Sowiet physics JETP 16, 622 (1963)
[40] D.Greifeneder, Dissertation Tübingen (1968)
[41] T.R.Clevenger, J.Amer.ceram.soc. 46, 207 (1963)
[42] R.Aléonard u. J.C.Barbier, J.phys.rad. 20, 378 (1959)
[43] D.Oelkrug u. W.Eberle, unveröffentlichte Arbeiten, Institut für Physikalische Chemie Tübingen
[44] W.Eberle, geplante Dissertation Tübingen

A N H A N G

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
A	EINLEITUNG	1
B	ALLGEMEINER TEIL	3
1.	Darstellung der Verbindung $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$ . .	3
2.	Gitterdimensionen	3
3.	Strukturbestimmung	5
3.1.	Auswahl der Kristalle	5
3.2.1.	Bürger-, Drehkristall-, Weissenberg-Aufnahmen	5
3.2.2.	Auswertung der Filme	5
3.2.3.	Intensitätsmessung	6
3.2.4.	Auswertung der Intensitäten	6
3.2.5.	Strukturdaten	7
3.2.6.	Diskussion der Struktur	10
3.2.6.1.	Strukturbild	10
3.2.6.2.	Die Koordinationspolyeder am Strontium . . .	10
3.2.6.3.	Das Koordinationspolyeder am Fluor	13
3.2.6.4.	Das Koordinationspolyeder am Chrom	14
4.	Magnetische Messung	16
5.	Das IR-Spektrum	18
6.	Zusammenfassung	19
C	EXPERIMENTELLER TEIL . . .	22
1.	Darstellung der Verbindung $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$ . .	22
2.	Darstellung der Einkristalle	22
3.	Analyse und Oxidationsgradbestimmungen . . .	23
3.1.	Fluorbestimmung	23

Seite

3.2. Chrombestimmung 23
3.3. Oxidationsgrad 23
4. Dichtebestimmung 24
5. Auswertung der Pulveraufnahmen 24
6. Magnetische Messung 27
7. IR-Spektren 28
8. $|F_o|$-, $|F_c|$-Werte 29

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S . . . 40

A EINLEITUNG

In den Jahren 1938 und 1939 berichteten Athavale, Jatkar und Datar [1)2)] über die Zersetzung von Erdalkalichromaten(VI) bei Temperaturen über 1000°C. Den Autoren gelang es aber nicht, die bei der thermischen Zersetzung entstandenen Verbindungen zu charakterisieren. Sie betrachteten die erhaltenen Produkte als eine Mischung aus Erdalkalioxid, Chrom(III)-Oxid und Chrom(VI)-Oxid.

Mitte der fünfziger und Anfang der sechziger Jahre waren es dann Scholder, Schwarz und Klemm [3)4)5)] die durch ihre Arbeiten eindeutig zeigen konnten, daß bei der thermischen Zersetzung von Erdalkalichromaten(+VI) Chromate entstehen, die Chrom in der ungewöhnlichen Oxidationsstufe (+V) enthalten. Sie waren darauf gestoßen, als sie unter anderem versuchten, in den Apatiten der allgemeinen Formel $A_{10}(PO_4)X_2$ mit A = Ca, Sr, Ba und X = OH, F, Cl bzw. in den hexagonalen Phosphaten der allgemeinen Formel $A_3(PO_4)_2$ mit A = Ca, Sr, Ba das PO^{3-}_4-Anion durch andere Oxoanionen zu ersetzen. So bewiesen die oben genannten Autoren an Hand von Pulveraufnahmen, daß in Verbindungen, die PO^{3-}_4-Baueinheiten besitzen, das PO^{3-}_4 isotyp durch CrO^{3-}_4, MnO^{3-}_4, VO^{3-}_4 ersetzt werden kann. Wie zum Beispiel

$Ba_3(PO_4)_2$ - $Ba_3(MnO_4)_2$
$Ca_3(PO_4)_2$ - $Ca_3(CrO_4)_2$
$Sr_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ - $Sr_{10}(CrO_4)_6(OH)_2$
$Ba_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ - $Ba_{10}(VO_4)_6(OH)_2$

Den letzten Beweis, daß Chrom tatsächlich einheitlich in der Oxidationsstufe (+V) vorliegt, und nicht als eine Mischung aus Chrom(+III) und Chrom(+VI), lieferten dann 1965 Wilhelmi und Jonsson [6)] die eine erste Röntgenstrukturanalyse

an einem Einkristall von $Ca_{10}(CrO_4)_6(OH)_2$ durchführten. Dabei wurde deutlich, daß von den Chromatomen nur eine Punktlage besetzt wird, wie es für eine einheitliche Chrom(+V)-Verbindung zu erwarten ist. Eine zweite Strukturanalyse führten 1973 Mattausch und Müller-Buschbaum an der Verbindung $Ba_{10}(CrO_4)_6(OH)_2$ durch [7]. Chrom(+V) besitzt mit der Elektronenkonfiguration d^1 einen elektronischen Grundzustand ^2D, der sowohl bei Theoretikern als auch bei Spektroskopikern sehr beliebt ist, da d^1-Systeme sich leicht und relativ genau theoretisch behandeln lassen. d^1-Systeme in oktaedrischer Umgebung sind z.B. beim Ti^{3+} schon weitgehend untersucht. Bei den vorliegenden Cr(+V)-Verbindungen befindet sich das Chrom jedoch im tetraedrischen Ligandenfeld. Auf Grund der Arbeiten von Jahn und Teller steht auch hier, wie im Falle oktaedrisch angeordneter Liganden, zu erwarten, daß eine Symmetrieerniedrigung der regulären Koordination eintritt (Jahn-Teller-Effekt).

B A L L G E M E I N E R T E I L

1. Darstellung der Verbindung $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$

Beim Versuch der Darstellung einer dem Sr_2FeO_3F analogen Chromverbindung Sr_2CrO_3F, stießen wir zufällig auf den Chromapatit $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$. Versucht man Sr_2CrO_3F in Festkörperreaktion der Oxide, Fluoride und Carbonate bei 1100°C darzustellen, so erhält man eine Schmelze, aus der sich beim Abkühlen dunkelblaugrüne fast schwarze Nadeln abscheiden. Die Abkühlrate kann durchaus 50° pro Stunde betragen. Eine erste Chromanalyse der erhaltenen Verbindung legte offen, daß es sich dabei um eine Chrom(+V)-Verbindung handeln muß. Auf Grund des sehr linienreichen Röntgenspektrums konnte ermittelt werden, daß ein Apatit mit hexagonaler Gitterstruktur vorliegen mußte. Eine gezielte Synthese erfolgte daraufhin nach der Gleichung

$$9\ SrCO_3 + SrF_2 + 3\ Cr_2O_3 \xrightarrow{1100^\circ C} Sr_{10}(CrO_4)_6F_2 + 6\ CO + 3\ CO_2$$

Es empfiehlt sich die Reaktion in getrocknetem Stickstoff auszuführen, da sonst bei Anwesenheit von Feuchtigkeit eine Hydrolyse des Fluorids eintritt und der entsprechende Hydroxylapatit entsteht.

2. Gitterdimensionen

Die aus den Pulveraufnahmen entnommenen 2ϑ-Werte und die dazugehörigen hkl-Tripel wurden mit Hilfe eines Rechnerprogrammes [x] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.

x) Gerechnet wurde mit einem Unterprogramm "PARAM" aus dem Rechnerprogramm "X-Ray 67" der Universität Maryland USA (Technical Report 67, 58 1967).

Nach drei Verfeinerungszyklen ergaben sich die Gitterkonstanten zu

$$a = 9.9657(3)\ \text{Å}\ ^{x)}$$
$$b = 9.9657(3)\ \text{Å}$$
$$c = 7.4447(3)\ \text{Å}$$

Abbildung 1 zeigt das Strichdiagramm der Verbindung. Die höchste Linie entspricht der relativen Intensität 100 %. Eine Liste der beobachteten und berechneten $\sin^2\vartheta$-Werte und die zugehörigen hkl-Tripel findet sich unter C 5. auf Seite 25 ff.

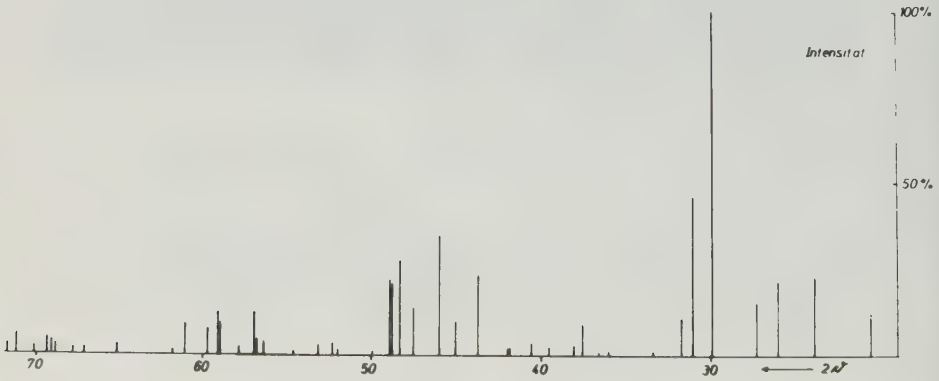


Abbildung 1 : Strichdiagramm von $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$

---

x) Die Zahlen in Klammern sind die Standardabweichungen, bezogen auf die letzte angegebene Stelle. Die Genauigkeit ist nicht absolut, sondern bezieht sich nur auf die Abweichung innerhalb einer Messung.

3. Strukturbestimmung

3.1. Auswahl der Kristalle

Die nach der unter C 3.2. beschriebenen Methode gewonnenen nadelförmigen Einkristalle wurden unter einem Stereomikroskop ausgelesen und auf Fehler - Sprünge - Einschlüsse - Zwillingsbildung - untersucht. Ein nach Augenschein brauchbarer Einkristall wurde dann in ein Markröhrchen abgefüllt, mit Zapponlack befestigt und anschließend auf einem Goniometerkopf montiert.

3.2.1. Bürger-, Drehkristall-, Weissenberg-Aufnahmen

Eine erste Übersicht von der Struktur und der zu erwartenden Raumgruppe gaben Präzessionsaufnahmen in einer Bürgerkamera. Es lag nahe die Nadelachse des Kristalls als Drehachse der Kamera zu justieren. Wie sich im Laufe der weiteren Strukturanalyse zeigte, entspricht die Nadelachse der c-Achse im Kristallgitter. Damit ergab sich eine ungünstige Konstellation, denn mit der Bürgertechnik ist auf diese Weise die sechszählige Achse nicht auf einem Film abzubilden, und damit war eine eindeutige Raumgruppenbestimmung behindert.

Durch eine Drehkristallaufnahme bzw. durch die Weissenbergtechnik, war es dann möglich genauere Ausagen zu machen. Sowohl mit der Bürger- als auch mit der Weissenberg-technik wurden neben dem Äquator noch drei höhere Schichten aufgenommen.

3.2.2. Auswertung der Filme

Das Fehlen von integralen Auslöschungen auf den Filmen machte deutlich, daß ein primitiver Bravais-Typ vorliegt. Ein Vergleich der Bürger- und Weissenbergäquatoraufnahmen mit den dazugehörigen höheren Schichten lieferte als erkennbare Symmetrieelemente neben der sechszähligen Achse, die damit nach der üblichen Definition als c-Achse bestimmt ist, nur

noch eine Spiegelebene senkrecht zur hexagonalen c-Achse. Die Lauesymmetrie ergab sich somit zu P 6/m. Mit der beobachteten serialen Auslöschung, 0 0 l mit l = 2n, stehen dann nur noch zwei Raumgruppen in Einklang.

$P\,6_3$ Nr. 173

$P\,6_3/m$ Nr. 176

Zwischen den beiden Raumgruppen läßt sich zunächst nicht unterscheiden, da sie bis auf ein Symmetriezentrum identisch sind und bei den Aufnahmetechniken diese Information aber immer verloren geht. Im Laufe der sich anschließenden Computerrechnungen erwies sich die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\,6_3/m$ als die wahrscheinlichere.

3.2.3. Intensitätsmessung

Zur Gewinnung der Reflexintensität wurde ein Einkristall der ungefähren Abmessung o,1 mm x o,1 mm x o,6 mm auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf-Nonius mit monochromatischer (Graphitmonochromator) Molybdän K_α-Strahlung vermessen. Im Beugungswinkelbereich zwischen $\vartheta = 3^o$ und $\vartheta = 30^o$ registrierte man die Intensität von 769 symmetrieunabhängigen Reflexen, wovon 132 so schwach waren, daß sie im Untergrundrauschen verschwanden. Ihre Intensität wurde gleich Null gesetzt.

3.2.4. Auswertung der Intensitäten

Die gesamte Intensitätsrechnung erfolgte mit einem Rechnerprogramm "X-Ray 67" (vgl. Fußnote S.3) auf einem Computer der Universität Tübingen.

Nach einer Geräte- und LP-Korrektur der Reflexintensitäten wurden diese nach direkten Methoden ausgewertet. Da von Wilhelmi und Jonsson [6] schon eine ähnliche Struktur bis zu

einem R-Wert [x] von o.1o2 verfeinert war, lag es auf der Hand, als erste Näherung diese Strukturparameter zu übernehmen und direkt zu verfeinern. Mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome konvergierte die Rechnung nach mehreren Verfeinerungszyklen bei einem R-Wert [x] von o.o42 . Unter C 8. findet sich eine Liste der F_o- und F_c-Werte.

Auf eine Absorptionskorrektur, die bei der Nadelform des Kristalls zunächst angebracht schien, konnte angesichts der guten Standardabweichungen der Atomlagen verzichtet werden.

$$^{x)}\ R = \frac{\Sigma\ |F_o| - |F_c|}{\Sigma\ |F_o|}$$

3.2.5. Strukturdaten

Im folgenden sind die Punktlagen (Tab. 1), die interatomaren Abstände (Tab. 2) und die wichtigsten interatomaren Winkel (Tab. 3) aufgeführt, wie sie nach der letzten Verfeinerung erhalten wurden.

Tabelle 1 : Punktlagen und Temperaturfaktoren

Atom	Pos.	x	y	z	ß11 *)	ß22	ß33	ß12	ß13	ß23
Sr(1)	4f	.6667	.3333	.0007(3)	36(2)	36(2)	25(3)	18(1)	o	o
Sr(2)	6h	.0104(2)	.2490(2)	.2500	23(2)	27(2)	34(3)	11(2)	o	o
Cr	6h	.3987(3)	.3695(3)	.2500	9(3)	9(3)	18(4)	6(3)	o	o
O (1)	6h	.3135(17)	.4819(16)	.2500	23(18)	o(16)	68(27)	17(14)	o	o
O (2)	6h	.5960(16)	.4700(15)	.2500	1(16)	-9(15)	73(28)	-5(13)	o	o
O (3)	12i	.3431(13)	.2505(12)	.0706(13)	59(15)	21(12)	3(15)	25(12)	-15(13)	-10(11)
F	2a	o	o	.2500	33(24)	33(24)	308(80)	17(11)	o	o

*) Die ß-Werte sind multipliziert mit 10^4. Symmetrierestriktionen der ß-Werte nach Peterse und Palm [8].

Tabelle 2

Die wichtigsten interatomaren Abstände in [Å]

Sr(1) - O(1)	2.557(7)	3x
Sr(1) - O(2)	2.597(3)	3x
Sr(1) - O(3)	2.946(3)	3x
Sr(2) - F	2.429(2)	
Sr(2) - O(1)	2.736(12)	
Sr(2) - O(2)	2.515(14)	
Sr(2) - O(3)	2.543(1o)	2x
Sr(2) - O(3')	2.629(1o)	2x
Cr - O(1)	1.71o(2o)	
Cr - O(2)	1.7o2(14)	
Cr - O(3)	1.684(1o)	
Cr - O(3')	1.684(1o)	

Tabelle 3

Die wichtigsten interatomaren Winkel in [°]

O(1) - Sr(1) - O(1')	72.7(2)	3x
O(2) - Sr(1) - O(2')	74.6(3)	3x
O(3) - Sr(1) - O(3')	117.o(3)	3x
O(1) - Sr(1) - O(2)	95.o(4)	3x
O(1) - Sr(2) - O(3''')	7o.9(1)	
O(3) - Sr(2) - O(3')	77.5(2)	
O(3) - Sr(2) - O(3'')	61.o(3)	
O(3'') - Sr(2) - O(3''')	77.5(2)	
O(3'') - Sr(2) - O(1)	7o.9(1)	
O(2) - Sr(2) - F	15o.o(2)	
O(1) - Cr - O(2)	114.8(7)	
O(1) - Cr - O(3)	111.4(6)	
O(2) - Cr - O(3)	1o6.9(6)	
O(3) - Cr - O(3')	1o4.9(5)	

3.2.6. Diskussion der Struktur

3.2.6.1. Strukturbild

In Abbildung 2 wird ein Abbild der Elementarzelle gegeben.

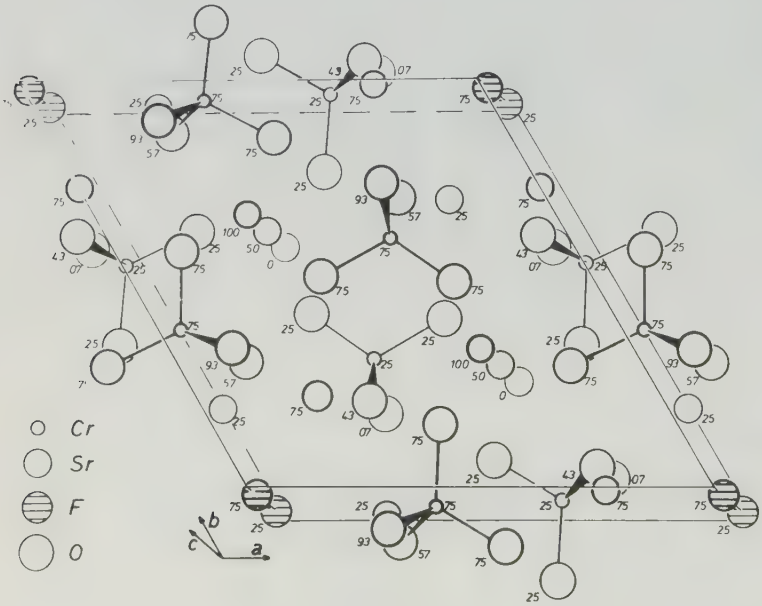


Abbildung 2 : Elementarzelle von $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$
Die Zahlen bei den Atomen sind relative Höhenzahlen.

3.2.6.2. Die Koordinationspolyeder am Strontium

Entsprechend den zwei verschiedenen Punktlagen sind auch zwei verschiedene Koordinationspolyeder zu diskutieren.

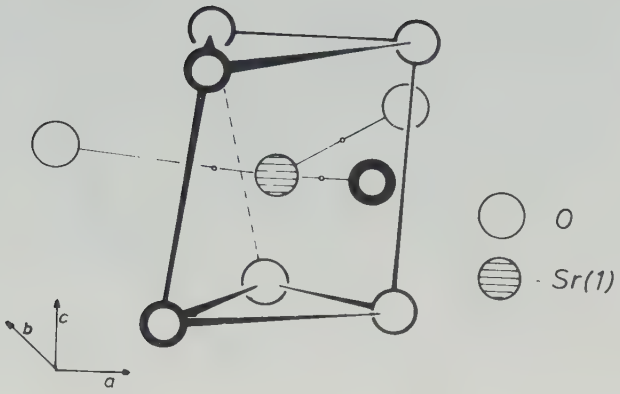


Abbildung 3 : Sauerstoffpolyeder am Sr(1)

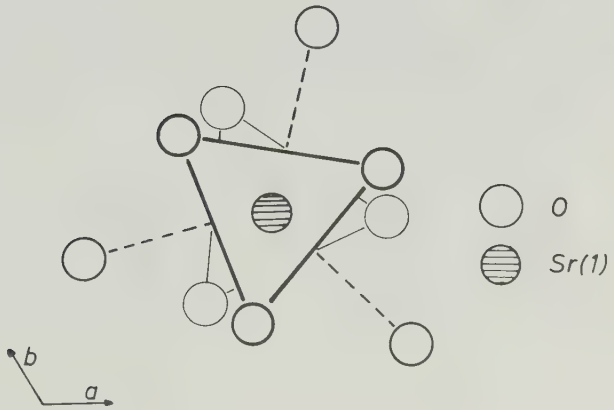


Abbildung 4 : Projektion auf hk0

Wie aus Abb. 3 und Abb. 4 zu ersehen ist, umgeben sechs Sauerstoffe das Sr(1)-Atom in erster Koordinationssphäre. Die Abstände Sr(1) - O liegen im Bereich 2.557 Å bis 2.597 Å. Bildet man die Summe der Ionenradien [x] (KZ = 6 für Sr) so erhält man einen Wert von 2.53 Å. Das Koordinationspolyeder kann als trigonales Prisma, dessen Stirnflächen etwas gegeneinander verdreht sind, aufgefaßt werden. In zweiter Sphäre sind noch drei weitere Sauerstoffe im Abstand 2.946 Å koordiniert. Diese liegen über den Seitenflächen des Prismas. Demnach kann die Umgebung als 6 + 3-Koordination bezeichnet werden.

Sechs Sauerstoffatome und ein Fluoratom umgegeben das Sr(2)-Atom verzerrt pentagonal-bipyramidal. Mit 2.429 Å ist der Sr-F-Abstand naturgemäß wesentlich kürzer als die Sr-O-Abstände, die zwischen 2.515 und 2.736 Å liegen (vgl. Abb. 5 und Abb. 6).

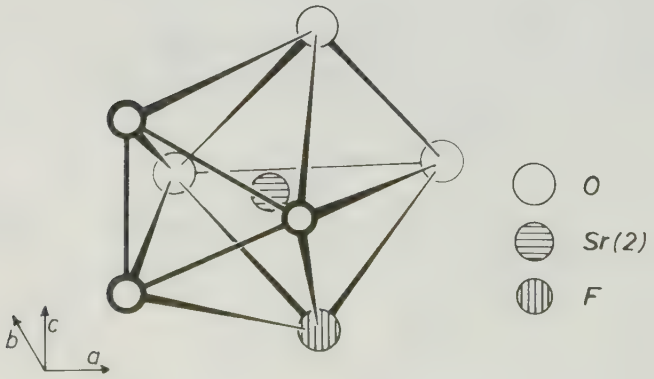


Abbildung 5 : **Sauerstoffpolyeder am Sr(2)**

---

x) Alle Ionenradien nach Shannon und Prewitt [9)10)]

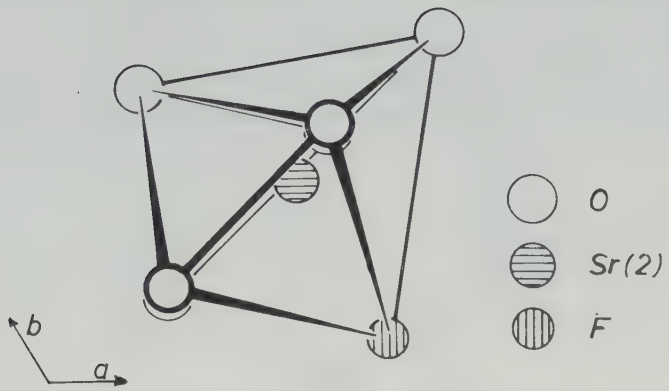


Abbildung 6 : Projektion auf hk0

Bei den Erdalkalien, insbesondere beim Strontium sind die Koordinationszahlen 7 und 6 + 3 nicht ungewöhnlich. Die Koordinationszahl 7 findet sich unter anderem bei den Verbindungen $SrZnO_2$ [26], $SrBr_2$ [27] und SrJ_2 [28]. Bei den Hexahydraten der Strontiumhalogenide wird Strontium 6+3-fach koordiniert [29].

3.2.6.3. Das Koordinationspolyeder am Fluor

Fluor wird von drei Sr(2)-Atomen umgeben. Auf Grund der speziellen Lage der Fluoratome auf der 6_3-Achse resultiert daraus ein reguläres trigonal-planares Polyeder. Die Winkel Sr(2) - F - Sr(2) sind ideal 120^o. Mit 2.429 Å entspricht der Sr(2) - F -Abstand genau der Summe der Ionenradien die 2.43 Å beträgt.

3.2.6.4. Das Koordinationspolyeder am Chrom

Hauptstrukturmerkmal in den Apatiten, wie auch in der $M_3(CrO_4)_2$-Struktur (M = Ca, Sr, Ba), sind paarweise um die Symmetriezentren angeordnete Chrom-Sauerstofftetraeder (s. Abb. 7).

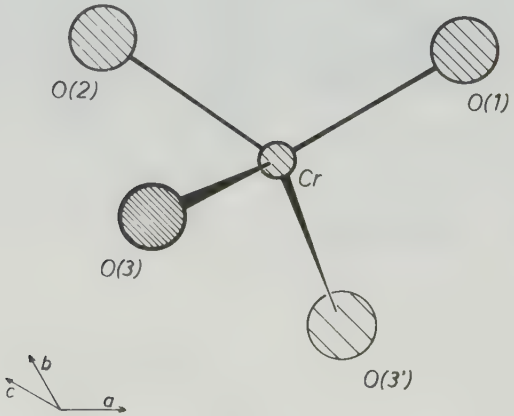


Abbildung 7 : Polyeder am Chrom

Vergleicht man jeweils aus Apatiten gewonnene Strukturdaten von CrO^{3-}_4- und PO^{3-}_4-Tetraeder miteinander, so fällt sofort auf, daß im CrO^{3-}_4-Tetraeder die Abweichung von einem idealen Tetraeder (Teraederwinkel 109.47°) deutlicher ist, als in den PO^{3-}_4-Gruppen isotyper Phosphatapatite (s. Tab. 4). Diese weitere Verzerrung kann daher nicht auf unterschiedlicher Packung der Atome im Kristallverband beruhen, vielmehr unterliegt das Cr(+V) einem Jahn-Teller-Effekt. Daraus resultiert dann, bedingt durch eine Symmetrieerniedrigung die deutliche Deformation im CrO^{3-}_4-Tetraeder.

Mit 1.684 bis 1.710 Å sind die Chrom-Sauerstoff-Abstände etwas kürzer als die Summe der Ionenradien erwarten lassen (vgl. B 6.).

Tabelle 4 : Vergleich PO^{3-}_4 und CrO^{3-}_4

O(1) - P - O(2)	O(1) - P - O(3)	O(2) - P - O(3)	O(3) - P - O(3)	Verbindung	Lit.
111.1	111.4	1o7.8	1o7.5	$Ca_{1o}(PO_4)_6(OH)_2$	25
111.3	111.1	1o7.4	1o8.o	$Ca_{1o}(PO_4)_6F_2$	25
11o.4	111.o	1o8.2	1o8.1	$Sr_{1o}(PO_4)_6(OH)_2$	25
111.o	111.6	1o8.6	1o7.o	$Sr_{1o}(PO_4)_6Cl_2$	25

O(1) - Cr - O(2)	O(1) - Cr - O(3)	O(2) - Cr - O(3)	O(3) - Cr - O(3)		
115.o	113.6	1o6.4	1o3.6	$Ca_{1o}(CrO_4)_6(OH)_2$	6
114.8	111.4	1o6.9	1o4.9	$Sr_{1o}(CrO_4)_6F_2$	diese Arbeit

4. Magnetische Messung

An einer pulverförmigen Probe wurde nach der unter C 6. beschriebenen Methode eine magnetische Messung vorgenommen. In Abb. 8 und Abb. 9 sind die erhaltenen 1/X bzw. u_{eff}-Werte jeweils gegen die Temperatur aufgetragen. Wie zu erwarten zeigt die Verbindung ein rein paramagnetisches Verhalten. Eine Feldstärkenabhängigkeit konnte nicht beobachtet werden. Extrapoliert man im 1/X-Diagramm auf die Temperaturachse, so schneidet die Ausgleichsgerade diese bei einer paramagnetischen Curietemperatur von $\Theta = -12^{o}K$. Berechnet man nach der Gleichung nun ein $u_{C.W.} = 2.828 \cdot \sqrt{\chi \cdot (T - \Theta)}$ und mittelt über alle Werte, so ergibt sich $u_{C.W.}$ zu 1.806 (BM).

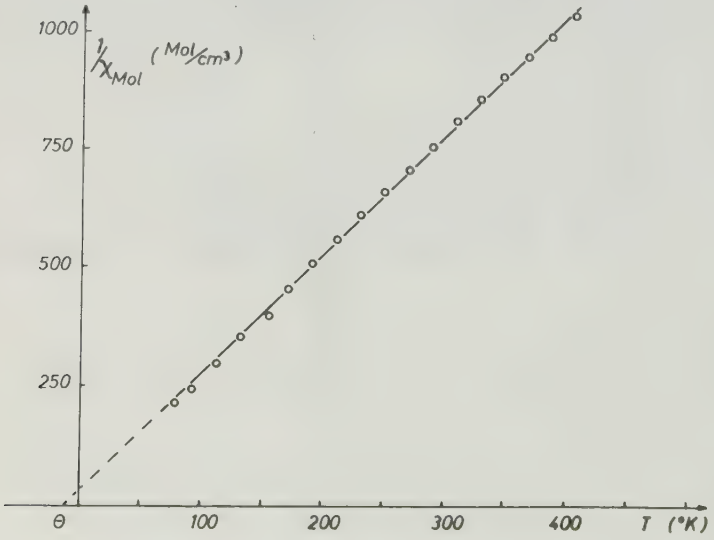


Abbildung 8 : $1/\chi_{Mol}$-T-Diagramm

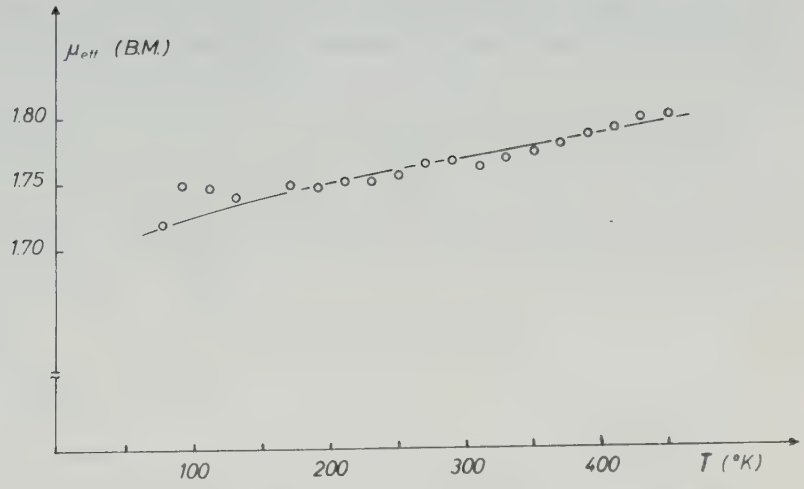


Abbildung 9 : μ_{eff} -T-Diagramm

Im Vergleich zum spin-only-Wert, wie er für ein freies Elektron zu erwarten ist - $u_{s.o.} = 2\sqrt{S(S+1)} = 1.732$ (BM) - liegen die gefundenen u_{eff}-Werte und die berechneten $u_{C-W.}$-Werte etwas zu hoch. Dieser Sachverhalt und die Temperaturabhängigkeit der u_{eff}-Werte deuten auf einen, wenn auch geringen, Bahnanteil am Gesamtspinmoment hin. Der Bahnanteil des d^1-Systems beim Cr(+V) ist allerdings wesentlich geringer als beim vergleichbaren System Ti^{3+} [11].

5. Das IR-Spektrum

Im IR-Spektrum von $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$ beobachtet man zwei Banden. Eine sehr starke bei 780 cm^{-1} mit zwei Schultern bei 915 und 820 cm^{-1} und eine etwas schwächere Bande bei 335 cm^{-1} (s. Abb. 10).

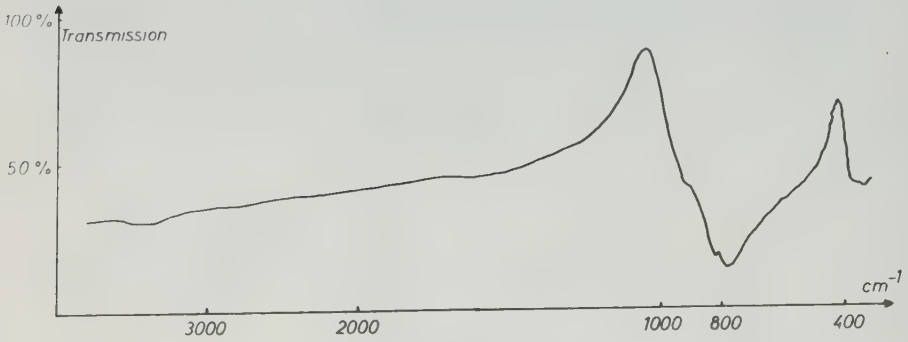


Abbildung 10 : Das IR-Spektrum von $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$

Zu erwarten sind bei einem verzerrten Tetraeder der Symmetrie C_{2v} wie sie näherungsweise im CrO^{3-}_4-Tetraeder vorliegt, vier IR-aktive Schwingungen, wobei außer ν_1 alle anderen noch feinstrukturiert sind [12] (vgl. Tab. 5). Die Zuordnung ist in Tab. 6 gegeben.

Tabelle 5

IR-aktive Schwingungen und deren Spaltterme

Punktgruppe	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
T_d	0	0	1	1
C_{3v}	1	1	2	2
C_{2v}	1	2	3	3

Tabelle 6

Zuordnung der Banden [cm^{-1}]

ν_1	ν_2	ν_3			ν_4	Lit.
830	/	-	765	-	330	13
863	/	817	766	713	/	14
915	/	820	780	-	335	diese Arbeit

/ nicht so tief vermessen; - nicht beobachtet

6. Zusammenfassung

Die Verbindung $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$ kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ Nr. 176 . Die Gitterkonstanten ergaben sich zu a = 9.966 Å und c = 7.445 Å. Mit einer Einkristalluntersuchung konnte eindeutig gezeigt werden, daß Chrom ausschließlich in der Oxidationsstufe (+V) vorliegt.

Für den elektronischen Grundzustand bleiben auch nach der Röntgenstrukturanalyse noch zwei Möglichkeiten offen. Es läßt sich jedoch nicht entscheiden ob das freie Elektron in einem d_{z^2}- oder $d_{x^2-y^2}$-Orbital sich befindet. Beide Möglichkeiten ergeben die gleiche Ligandenfeldstabilisierungsenergie von $\delta_2/2$ (vgl. Abb. 11).

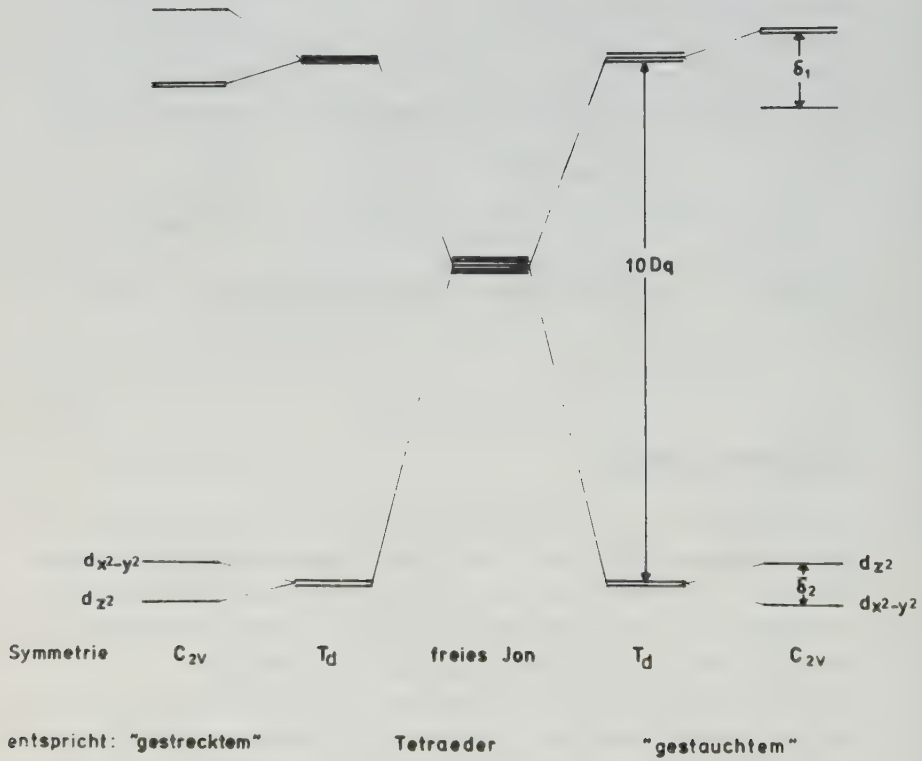
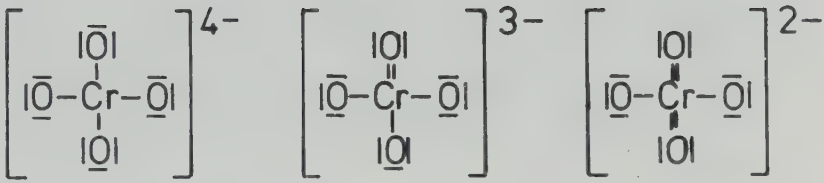


Abbildung 11 : Termdiagramm bei gegebener Symmetrie

In Übereinstimmung mit dieser Arbeit lassen neuere Arbeiten zu diesem Problem den Schluß zu, daß Cr(+V) sicher einer Jahn-Teller-Verzerrung unterliegt, sie aber nicht statisch sein kann, da der zu erwartende Effekt zu gering ist [15)16)].

Die berechneten Bindungsabstände Chrom-Sauerstoff reihen sich sehr gut in die bisher von anderen Autoren gewonnenen Daten ein (vgl. Abb. 12 und Tab. 7)



formale Bindigkeit :

1.00 1.25 1.50

Abbildung 12 : Zur Bindigkeit in Chromaten verschiedener Oxidationsstufen

Tabelle 7

Mittlere Abstände Cr - O
In der letzten Zeile ist die Summe der Ionenradien gegeben.
Alles in Å-Einheiten.

Cr(+IV)	Lit.	Cr(+V)	Lit.	Cr(+VI)	Lit.
1.82 Ba_2CrO_4	17	1.7o $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$	d.A.	1.66 $(NH_4)CrO_4$	2o
1.82 Sr_2CrO_4	18	1.72 $Ba_{1o}(CrO_4)_6(OH)_2$	19	1.6o KCr_3O_8	21
		1.67 $Ca_{1o}(CrO_4)_6(OH)_2$	22		
1.84		1.75		1.7o	

Man erkennt deutlich wie die Abweichung vom Idealwert (Summe der Ionenradien) mit steigender Ladung am Chrom zunimmt. Ein weiterer Beweis dafür, daß an der Bindung Cr - O Doppelbindungsanteile beteiligt sind. Das freie Elektron hat somit auch partiellen p-Charakter [16].

C EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung der Verbindung $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$

Bei der Darstellung der Präparate wurden ausschließlich p.a. Substanzen der Firma Merck verwendet, einzige Ausnahme Cr_2O_3. Reaktives Cr_2O_3 stellten wir durch thermische Zersetzung von $(NH_4)_2Cr_2O_7$ her. Nicht zersetztes Chromat wurde ausgewaschen, mitentstandenes schwarzes CrO_2 durch tempern bei 1000°C zerstört.

Durch Glühen bei 1100°C in einem Korrundschiffchen im trockenen Argon oder Stickstoff-Strom erhielten wir die Präparate nach der Gleichung

$$SrF_2 + 9\ SrCO_3 + 3\ Cr_2O_3 \longrightarrow Sr_{10}(CrO_4)_6F_2 + 6\ CO + 3\ CO_2$$

2. Darstellung der Einkristalle

Arbeitet man im Überschuß von SrF_2, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt des Gemisches der Ausgangskomponenten, sodaß bei 1100°C bereits eine Schmelze entsteht. Aus dieser Schmelze kristallisiert der Apatit in langen Nadeln aus. Als geeignetes Mischungsverhältnis erwies sich die Zusammensetzung von

$$SrF_2 : SrCO_3 : Cr_2O_3 \text{ wie } 1 : 3 : 1 .$$

3. Analysen und Oxidationsgradbestimmungen

3.1. Fluorbestimmung

Fluoranalysen wurden nach dem Pyrohydrolyse-Verfahren nach Warf [23] durchgeführt. Auf Grund des geringen Fluorgehaltes mußten größere Mengen Substanz eingesetzt werden. 18o mg bis 35o mg der zu analysierenden Substanz wurden mit ca. 2o mg U_3O_8 innig verrieben und in einem Platinschiffchen in einem Platinrohr bei 1ooo°C mit überhitztem Wasserdampf aufgeschlossen. Der durch die Pyrohydrolyse entstandene Fluorwasserstoff wurde in H_2O aufgefangen und mit o.1 n NaOH gegen einen Mischindikator titriert.

Mittelwert aus vier Ansätzen	2.4o % F
Berechneter Wert	2.35 % F

3.2. Chrombestimmung

2oo mg bis 6oo mg der zu analysierenden Verbindung wurden in verdünnter HCl gelöst und langsam zu einer Mischung aus NaOH und 3o %igem H_2O_2 gegeben. Nach dem Verkochen des überschüssigen H_2O_2 engt man die Lösung ein, läßt erkalten, füllt in einen Messkolben und verdünnt auf 1oo ml. Nach ansäuern und versetzen mit KJ von jeweils 25 ml Messlösung wird das ausgeschiedene Jod mit o.1 n Thiosulfat gegen Stärke titriert.

Mittelwert aus 3x2 und 1x1 Messung	19,18 % Cr
Berechneter Wert	19,38 % Cr

3.3. Oxidationsgrad

In leicht saurer Lösung disproportioniert Cr(+V) nach der Gleichung

$$3\ Cr(+V) \longrightarrow Cr(+III) + 2\ Cr(+VI)\ .$$

Dieser Reaktionsverlauf ist die Grundlage zur Oxidationsgradbestimmung. Die zu untersuchende Substanz wird in wenig verdünnter HCl gelöst. Das entstandene CrO^{2-}_4 mit KJ reduziert und das frei gewordene Jod mit o.1 n Thiosulfat gegen Stärke titriert.

Gefundener Gehalt an Cr(+VI)	12.84 %
Berechneter Gehalt an Cr(+VI)	12.93 %

4. Dichtebestimmung

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 25°C bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente n-Octan. Die genaue Temperatureinstellung erfolgte in einem Wasserbadthermostaten. Als Vergleich wurde die röntgenographische Dichte herangezogen.

$$d_{pyk} = 4.16\ g/cm^3$$
$$d_{rö} = 4.18\ g/cm^3$$

5. Auswertung der Pulveraufnahmen

Die Röntgenaufnahmen wurden auf einem selbstregistrierenden Zählrohrgoniometer der Firma Philips gewonnen, wobei nickelgefilterte $Cu_{K\alpha}$-Strahlung der Wellenlänge $\lambda = 1.54178$ Å Verwendung fand. Die Lage der Reflexe bezogen wir auf die Au (200)-Linie ($2\,\theta = 64.58°$). In Tabelle 8 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Tabelle 8

Indizierung von $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$ ($Cu_{K\alpha}$-Strahlung) $\sin^2\vartheta$-Wert $\cdot 10^4$

h k l	2 ϑ	$\sin^2\vartheta_{obs}$	$\sin^2\vartheta_{cal}$	h k l	2 ϑ	$\sin^2\vartheta_{obs}$	$\sin^2\vartheta_{cal}$
1 o o	1o.24	8o	8o	5 o 1	54.61	21o4	21o2
1 o 1	15.73	187	187	4 1 2			21o4
2 o o	2o.59	319	319	3 3 o	55.3o	2154	2154
2 o 1	23.89	428	426	4 2 o	56.4o	2233	2234
o o 2			429	3 3 1	56.78	2261	2261
1 o 2	26.o9	51o	5o9	2 1 4	56.94	2272	2274
2 1 o	27.35	559	559	4 2 1	57.86	234o	2341
2 1 1	29.91	666	666	5 o 2	58.99	2424	2424
1 1 2			668	3 o 4	59.15	2436	2434
3 o o	31.1o	719	718	5 1 o	59.65	2474	2473
2 o 2	31.75	748	748	3 2 3	59.76	2482	2481
3 o 1	33.4o	826	825	5 1 1	61.o6	2581	2581
2 2 o	36.o3	957	957	3 3 2	61.1o	2584	2583
2 1 2	36.64	988	987	4 1 3	61.85	2641	2641
3 1 o	37.57	1o37	1o37	4 2 2	62.11	2661	2663
2 2 1	38.1o	1o65	1o65	2 2 4	62.29	2675	2673
3 1 1	39.55	1145	1144	3 1 4	63.28	2752	2753
3 o 2			1147	5 1 2	65.2o	29o3	29o2
1 1 3	4o,6o	12o4	12o4	4 o 4	66.33	2993	2992
4 o o	41.86	1276	1277	4 3 1	67.16	3o59	3o59
2 o 3	42.oo	1284	1284	5 2 o	67.82	3112	3112
4 o 1	43.72	1386	1384	3 3 3	67.9o	3119	3119
2 2 2			1386	4 2 3	68.9o	32oo	3119
3 1 2	45.o4	1467	1466	5 2 1	69.14	322o	3219
2 1 3	45.95	1524	1524	2 1 5	69.39	324o	3239
3 2 1	47.51	1623	1623	6 o 2	7o.15	33o2	33o1
4 1 o	48.32	1675	1676	4 3 2	71.1o	338o	3381
4 o 2	48.79	17o6	17o6	4 1 4	71.23	3391	3391
o o 4	48.91	1714	1716	6 1 o	71.7o	343o	3431
4 1 1	49.95	1783	1783	5 1 3	71.8o	3438	3438
2 2 3	52.o2	1923	1923	6 1 1	73.o1	3539	3538
3 2 2	52.34	1945	1945	5 2 2			3541
1 1 4	52.49	1956	1955	5 o 4	75.o9	3714	3711o
5 o o	53.o9	1997	1995	3 1 5	75.13	3717	3718
2 o 4	53.64	2o36	2o35				

Fortsetzung Tabelle 8 : $\sin^2\vartheta$-Wert·10^4

h k l	2 ϑ	$\sin^2\vartheta_{obs}$	$\sin^2\vartheta_{cal}$	h k l	2 ϑ	$\sin^2\vartheta_{obs}$	$\sin^2\vartheta_{cal}$
4 4 o	76.45°	3829	3830	7 2 1 6 3 2	95.21	5454	5453 5455
6 1 2 o o 6	76.8o	3858	3860 3860	8 o 2 4 1 6	96.15	5536	5535 5536
4 3 3	77.49	3917	3917	4 4 4	96.25	5544	5545
4 4 1 1 o 6	77.74	3938	3937 3940	4 3 5	97.26	5632	5630
4 2 4	77.89	3951	3950	5 2 5	99.14	5794	5792
7 o 1 5 3 1	78.65	4016	4017 4017	2 1 7	99.36	5813	5813
5 2 3	79.36	4077	4077	5 o 6	99.85	5855	5855
1 1 6	79.61	4098	4100	5 5 o	101.40	5988	5984
6 2 o	80.16	4146	4149	3 3 6	101.70	6014	6015
5 1 4	80.66	4189	4189	5 5 1	102.60	6091	6091
3 2 5	80.76	4197	4197	6 1 5	102.85	6112	6112
7 o 2 5 3 2	82.39	4338	4338 4338	6 4 1	103.54	6171	6171
6 1 3	83.05	4395	4396	2 2 7	104.02	6211	6212
7 1 o	84.80	4547	4548	8 1 2	104.50	6252	6253
6 2 2 3 o 6	85.11	4574	4578 4578	7 1 4	104.64	6264	6263
6 o 4	85.27	4588	4588	5 1 6	105.45	6332	6334
2 2 6	87.90	4817	4818	7 3 1 5 5 2	106.40	6412	6410 6413
5 3 5	88.11	4835	4835	9 o o	106.99	6461	6463
3 1 6	88.83	4898	4898	7 3 2 6 o 6	110.25	6731	6732 6733
5 4 1 7 1 2	89.72	4976	4974 4977	3 2 7	110.74	6771	6770
6 3 1 4 o 6	91.55	5135	5134 5137	8 o 4	111.35	6820	6822
6 1 4	91.66	5145	5146	o o 8	111.86	6862	6863
5 1 5	91.75	5153	5154	5 5 3	112.94	6949	6949
5 4 2	93.36	5293	5296	5 2 6	113.20	6970	6972
7 2 o	93.95	5344	5346	7 2 4	114.35	7062	7061
3 2 6	94.31	5376	5376	8 2 2	115.20	7129	7131
				6 5 o 9 1 o	116.90	7262	7262

6. Magnetische Messung

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wurde mit der unter 24) beschriebenen Magnetwaage durchgeführt. Diese nach der Methode von Gouy arbeitende Apparatur liefert als Messgröße Molsuszeptibilitäten. Die Molsuszeptibilität X_{Mol} berechnet sich nach

$$X_{Mol} = \frac{2h \cdot MG}{m \cdot H'^2} \; (\Delta m - \Delta m_{Rö}) - X_{MolDia} \; \frac{cm^3}{Mol}$$

h = Füllhöhe

m = Einwaage

MG = Molekulargewicht

Δm = Gewichtsänderung bei der Feldstärke H

$\Delta m_{Rö}$ = Korrekturglied (Diamagnetismus des Röhrchens)

$H'^2 = \frac{H^2 \; 1000}{981}$

X_{MolDia} = Korrekturglied (Atomdiamagnetismus)

Gemessen wurde bei drei Feldstärken und zwar

$H_1 = 9277$ Oe

$H_2 = 8297$ Oe

$H_3 = 7186$ Oe .

In Tabelle 9 sind die Messwerte zusammengefaßt.

Tabelle 9

Ergebnisse der magnetischen Messung

^{o} K	$X_{Mol} \cdot 10^{6}$	$1/X_{Mol}$	u_{eff}
79	4671	214.o	1.719
93	41o5	243.6	1.749
113	3396	269.7	1.746
133	2841	351.9	1.74o
156	2521	396.6	1.77ɔ
173	22o4	453.6	1.748
193	1975	5o6.2	1.747
213	1796	556.5	1.751
233	1641	6o9.1	1.75o
253	152o	657.5	1.755
273	1423	7o2.7	1.764
293	1329	752.3	1.766
313	1238	8o7.3	1.762
333	1171	853.5	1.768
353	111o	9oo.6	1.772
373	1o59	944.1	1.779
393	1o14	985.7	1.787
413	97o	1o3o.8	1.791
433	932	1o72.2	1.798
454	886	1128.o	1.795

7. IR-Spektrum

KBr-Presslinge der zu untersuchenden Substanz wurden in einem IR-Spektrometer der Firma Beckmann im Wellenlängenbereich 4ooo bis 3oo cm^{-1} in Transmission vermessen.

8. $|F_o|$, $|F_c|$ Werte

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$	h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
o	2	o	79.93	78.86	2	11	o	22.38	2o.82
o	3	o	227.38	246.19	3	1o	o	o	17.25
o	4	o	7o.98	7o.47	3	9	o	35.81	38.39
o	5	o	62.94	63.97	3	8	o	o	5.16
o	6	o	47.57	47.37	3	7	o	4o.61	39.9o
o	7	o	3o.31	29.55	3	6	o	o	3.42
o	8	o	1o4.14	1o5.44	3	5	o	5o.75	48.99
o	9	o	83.6o	86.59	3	4	o	15.53	13.21
o	1o	o	42.45	41.67	3	3	o	52.8o	51.4o
o	11	o	2o.28	22.4o	3	2	o	24.54	22.23
o	12	o	8o.14	82.88	3	1	o	89.15	84.69
1	11	o	7.82	6.75	3	o	o	225.39	246.19
1	1o	o	7o.27	74.o9	4	o	o	67.52	7o.47
1	9	o	4o.99	4o.61	4	1	o	133.92	133.31
1	8	o	43.36	39.59	4	2	o	76.69	77.3o
1	7	o	156.95	16o.o6	4	3	o	51.56	5o.77
1	6	o	1o6.63	1o9.89	4	4	o	17o.97	17o.68
1	5	o	25.35	26.46	4	5	o	2o.28	18.o5
1	4	o	181.54	185.83	4	6	o	73.o3	7o.79
1	3	o	95.73	84.o9	4	7	o	88.67	88.36
1	2	o	61.54	61.o9	4	8	o	3o.8o	31.73
1	1	o	7.55	7.o4	4	9	o	12.3o	1o.62
2	o	o	77.72	78.86	5	8	o	82.73	81.23
2	1	o	135.53	136.96	5	7	o	11.97	8.61
2	2	o	33.92	35.13	5	6	o	74.48	75.o9
2	3	o	94.38	89.85	5	5	o	73.46	7o.22
2	4	o	141.9o	138.34	5	4	o	28.91	29.45
2	5	o	49.56	48.71	5	3	o	5o.91	5o.41
2	6	o	67.58	69.61	5	2	o	118.o6	116.55
2	7	o	6o.24	61.16	5	1	o	1oo.37	99.29
2	8	o	34.84	33.6o	5	o	o	62.67	63.97
2	9	o	77.83	82.o4	6	o	o	44.87	47.37
2	1o	o	61.75	64.14	6	1	o	1o6.14	1o3.94

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$	h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
6	2	o	27.07	28.02	11	1	1	6.69	1.60
6	3	o	36.35	36.27	10	3	1	15.48	15.56
6	4	o	o	10.12	10	2	1	o	9.02
6	5	o	36.40	36.82	10	1	1	105.28	107.55
6	6	o	21.84	22.27	10	o	1	32.58	33.96
6	7	o	47.62	50.44	9	o	1	41.91	42.85
7	7	o	o	8.70	9	1	1	38.18	39.52
7	6	o	59.87	59.99	9	2	1	18.66	19.56
7	5	o	60.89	60.53	9	3	1	28.75	26.66
7	4	o	48.70	50.10	9	4	1	18.61	17.11
7	3	o	88.72	87.98	8	5	1	o	16.64
7	2	o	87.43	88.89	8	4	1	14.02	10.16
7	1	o	40.02	39.90	8	3	1	11.87	9.41
7	o	o	29.23	29.55	8	2	1	51.45	51.76
8	o	o	100.85	105.44	8	1	1	o	3.30
8	1	o	o	2.84	8	o	1	13.65	12.63
8	2	o	67.20	66.84	7	o	1	o	7.12
8	3	o	8.25	11.44	7	1	1	32.47	31.70
8	4	o	46.17	44.67	7	2	1	72.76	72.53
8	5	o	78.20	82.04	7	3	1	75.02	72.17
9	4	o	59.00	61.77	7	4	1	47.57	48.05
9	3	o	98.10	99.41	7	5	1	22.22	23.38
9	2	o	27.40	24.63	7	6	1	45.95	44.68
9	1	o	41.64	42.86	6	7	1	26.64	24.30
9	o	o	82.84	86.59	6	6	1	13.86	15.65
10	o	o	40.72	41.67	6	5	1	74.86	74.26
10	1	o	20.98	23.30	6	4	1	o	5.54
10	2	o	o	29.08	6	3	1	81.65	79.16
10	3	o	o	23.88	6	2	1	o	3.22
11	2	o	29.18	32.57	6	1	1	65.64	65.38
11	1	o	o	13.54	6	o	1	12.40	13.46
11	o	o	19.42	22.40	5	o	1	19.58	16.38
12	o	o	77.39	82.88	5	1	1	125.61	124.54
12	o	1	21.95	23.00	5	2	1	85.59	82.18
11	o	1	o	3.69	5	3	1	26.37	25.84

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
5	4	1	52.85	49.06
5	5	1	42.72	41.74
5	6	1	74.75	72.77
5	7	1	24.59	24.51
5	8	1	o	7.44
4	9	1	25.62	25.16
4	8	1	34.25	34.03
4	7	1	2o.82	2o.19
4	6	1	82.95	79.59
4	5	1	5o.7o	5o.67
4	4	1	42.34	4o.o3
4	3	1	113.85	1o6.31
4	2	1	o	6.6o
4	1	1	38.83	35.35
4	o	1	28.1o	28.49
3	o	1	31.34	25.49
3	1	1	2o.44	16.23
3	2	1	126.53	121.94
3	3	1	12o.7o	114.7o
3	4	1	15.96	14.o3
3	5	1	21.68	21.1o
3	6	1	62.45	61.32
3	7	1	58.79	54.98
3	8	1	9.44	9.48
3	9	1	5o.59	5o.23
3	1o	1	42.23	4o.88
2	1o	1	31.44	3o.63
2	9	1	94.44	93.75
2	8	1	35.92	34.89
2	7	1	9.71	8.92
2	6	1	41.37	39.62
2	5	1	76.69	74.7o
2	4	1	89.15	85.23
2	3	1	12o.27	115.56
2	2	1	67.63	63.81

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
2	1	1	199.82	198.o3
2	o	1	13.43	6.79
1	o	1	19.63	16.o1
1	1	1	19.36	5.91
1	2	1	142.38	1o7.87
1	3	1	63.21	58.75
1	4	1	23.25	19.78
1	5	1	59.27	57.45
1	6	1	42.61	43.o2
1	7	1	8.14	9.73
1	8	1	o	2.81
1	9	1	o	7.71
1	1o	1	35.11	33.3o
1	11	1	1o.68	7.42
o	12	1	21.63	23.oo
o	11	1	o	3.69
o	1o	1	35.49	33.96
o	9	1	44.o6	42.85
o	8	1	o	12.63
o	7	1	o	7.13
o	6	1	12.78	13.46
o	5	1	19.79	16.37
o	4	1	3o.31	28.48
o	3	1	31.98	25.49
o	2	1	12.73	6.79
o	1	1	19.o9	16.o1
o	o	2	224.9o	227.96
o	1	2	98.27	98.o7
o	2	2	9o.88	82.37
o	3	2	26.8o	23.21
o	4	2	174.91	175.16
o	5	2	179.92	175.91
o	6	2	98.7o	97.86
o	7	2	63.75	6o.58
o	8	2	152.9o	152.73

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
o	9	2	40.45	39.34
o	10	2	16.50	15.25
o	11	2	13.32	12.25
1	11	2	38.67	35.97
1	10	2	21.79	15.17
1	9	2	26.37	25.00
1	8	2	112.56	109.67
1	7	2	31.77	29.55
1	6	2	44.33	41.16
1	5	2	67.15	62.75
1	4	2	3.07	1.56
1	3	2	110.29	104.31
1	2	2	8.36	0.36
1	1	2	195.51	194.12
1	o	2	105.06	98.07
2	o	2	94.81	82.37
2	1	2	26.27	16.53
2	2	2	208.34	200.11
2	3	2	29.72	26.10
2	4	2	35.22	32.79
2	5	2	163.04	156.27
2	6	2	o	16.59
2	7	2	o	13.61
2	8	2	85.38	81.69
2	9	2	34.68	34.29
2	10	2	13.86	13.53
3	10	2	o	24.66
3	9	2	54.69	52.11
3	8	2	32.90	31.22
3	7	2	o	10.51
3	6	2	124.37	119.33
3	5	2	121.30	111.43
3	4	2	78.90	71.83
3	3	2	113.21	105.54
3	2	2	108.84	97.13
3	1	2	74.32	68.26
3	o	2	27.45	23.21
4	o	2	176.04	175.16
4	1	2	69.63	65.95
4	2	2	32.52	28.07
4	3	2	38.51	36.26
4	4	2	42.18	39.35
4	5	2	60.67	59.03
4	6	2	o	0.06
4	7	2	o	18.25
4	8	2	80.58	76.93
4	9	2	56.09	54.12
5	8	2	o	5.87
5	7	2	67.04	63.84
5	6	2	12.40	12.15
5	5	2	69.52	65.22
5	4	2	81.71	79.05
5	3	2	136.72	129.40
5	2	2	80.56	75.95
5	1	2	49.24	44.80
5	o	2	177.01	175.91
6	o	2	99.78	97.86
6	1	2	18.50	17.64
6	2	2	64.02	59.09
6	3	2	94.22	90.14
6	4	2	26.05	24.03
6	5	2	12.57	10.34
6	6	2	71.79	69.51
6	7	2	77.39	77.41
7	6	2	23.19	23.71
7	5	2	o	3.18
7	4	2	50.97	48.80
7	3	2	17.15	18.53
7	2	2	18.01	15.86
7	1	2	97.08	95.15
7	o	2	62.13	60.58
8	o	2	152.20	152.73

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
8	1	2	28.53	28.71
8	2	2	42.28	41.82
8	3	2	47.73	45.43
8	4	2	91.58	89.29
8	5	2	o	6.65
9	4	2	87.o5	87.72
9	3	2	o	6.72
9	2	2	27.o7	27.7o
9	1	2	o	5.17
9	o	2	38.13	39.34
1o	o	2	o	15.25
1o	1	2	1o2.74	1o3.29
1o	2	2	16.18	16.62
1o	3	2	o	6.29
11	1	2	27.78	29.o6
11	o	2	o	12.25
11	o	3	o	1.28
11	1	3	o	o.42
1o	2	3	o	4.46
1o	1	3	111.21	115.11
1o	o	3	27.18	27.15
9	o	3	4o.72	41.o3
9	1	3	43.58	44.o9
9	2	3	o	23.97
9	3	3	26.54	26.97
9	4	3	o	13.14
8	5	3	16.77	15.68
8	4	3	1o.95	13.38
8	3	3	o	6.16
8	2	3	57.76	58.6o
8	1	3	o	2.71
8	o	3	o	8.77
7	o	3	25.56	19.61
7	1	3	27.67	27.42
7	2	3	62.56	6o.88
7	3	3	78.58	77.47
7	4	3	48.oo	47.91
7	5	3	o	7.54
7	6	3	35.22	36.39
6	7	3	o	25.48
6	6	3	12.13	1o.88
6	5	3	74.27	72.13
6	4	3	o	6.o7
6	3	3	61.97	59.58
6	2	3	27.94	28.6o
6	1	3	48.o5	49.o3
6	o	3	o	2.85
5	o	3	23.35	22.36
5	1	3	122.27	116.61
5	2	3	82.63	78.o3
5	3	3	19.o4	18.63
5	4	3	43.96	4o.4o
5	5	3	37.48	37.38
5	6	3	54.2o	53.13
5	7	3	15.75	14.24
5	8	3	o	1.o9
4	9	3	16.61	13.16
4	8	3	26.7o	27.53
4	7	3	22.38	22.47
4	6	3	61.59	61.63
4	5	3	4o.77	39.52
4	4	3	o	8.o7
4	3	3	111.64	1o7.71
4	2	3	8.36	2.81
4	1	3	49.67	46.o3
4	o	3	25.35	24.28
3	o	3	25.89	22.o2
3	1	3	46.44	44.oo
3	2	3	118.87	113.96
3	3	3	72.49	7o.89
3	4	3	o	9.o3
3	5	3	2o.39	2o.65

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
[illegible]	6	3	38.94	38.45
2	7	3	45.25	45.71
2	8	3	0	9.83
3	9	3	41.42	41.73
2	10	3	0	18.45
2	9	3	86.51	88.64
2	8	3	35.00	36.12
2	7	3	20.76	22.30
2	6	3	31.87	30.97
2	5	3	72.22	71.08
2	4	3	101.18	97.07
2	3	3	76.48	74.22
2	2	3	41.85	40.80
2	1	3	193.94	188.14
2	0	3	48.97	42.05
1	0	3	13.05	10.17
1	1	3	61.21	58.86
1	2	3	127.12	123.41
1	3	3	52.53	49.97
1	4	3	41.37	41.16
1	5	3	34.68	33.27
1	6	3	44.49	46.47
1	7	3	5.02	2.13
1	8	3	17.47	18.07
1	9	3	0	21.13
1	10	3	39.80	42.09
1	11	3	0	7.96
0	11	3	0	1.28
0	10	3	25.08	27.15
0	9	3	39.69	41.03
0	8	3	0	8.77
0	7	3	20.28	19.62
0	6	3	0	2.85
0	5	3	22.81	22.36
0	4	3	23.25	24.28
0	3	3	24.70	22.02
0	2	3	45.52	42.04
0	1	3	11.97	10.16
0	0	4	344.69	392.30
0	1	4	24.59	21.54
0	2	4	45.68	47.11
0	3	4	168.27	170.61
0	4	4	54.31	57.97
0	5	4	64.67	64.78
0	6	4	48.16	48.50
0	7	4	18.07	16.45
0	8	4	81.22	82.03
0	9	4	66.01	67.55
0	10	4	32.95	33.72
0	11	4	0	25.50
1	10	4	66.23	68.79
1	9	4	30.09	28.76
1	8	4	39.48	41.12
1	7	4	138.39	143.38
1	6	4	100.75	101.24
1	5	4	23.08	23.82
1	4	4	154.03	156.73
1	3	4	11.43	6.52
1	2	4	82.09	82.15
1	1	4	30.20	28.75
1	0	4	24.27	21.54
2	0	4	48.43	47.11
2	1	4	97.73	96.37
2	2	4	18.66	16.61
2	3	4	67.47	66.08
2	4	4	105.87	106.91
2	5	4	12.51	10.97
2	6	4	75.51	76.55
2	7	4	46.81	48.37
2	8	4	28.31	25.93
2	9	4	72.16	75.57
2	10	4	52.26	53.61

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
3	9	4	29.88	30.80
3	8	4	o	12.59
3	7	4	38.24	39.69
3	6	4	o	4.83
3	5	4	36.46	33.07
3	4	4	12.78	12.25
3	3	4	54.20	53.59
3	2	4	o	12.09
3	1	4	46.00	42.90
3	o	4	170.43	170.61
4	o	4	56.31	57.97
4	1	4	104.36	104.19
4	2	4	89.69	92.24
4	3	4	41.10	40.12
4	4	4	153.76	159.46
4	5	4	7.17	9.35
4	6	4	57.76	57.69
4	7	4	75.18	77.02
4	8	4	26.27	26.23
5	7	4	11.33	13.25
5	6	4	59.92	62.11
5	5	4	50.75	50.35
5	4	4	o	14.83
5	3	4	44.60	45.62
5	2	4	75.83	74.59
5	1	4	103.88	105.53
5	o	4	65.47	64.78
6	o	4	48.38	48.50
6	1	4	85.81	87.29
6	2	4	15.26	16.15
6	3	4	34.09	33.95
6	4	4	24.00	26.31
6	5	4	37.32	38.62
6	6	4	21.03	20.48
7	5	4	46.38	48.33
7	4	4	44.49	45.79
7	3	4	69.68	72.37
7	2	4	73.03	74.44
7	1	4	35.97	36.33
7	o	4	o	16.45
8	o	4	80.31	82.03
8	1	4	20.44	23.03
8	2	4	58.46	60.75
8	3	4	7.71	6.20
8	4	4	38.45	40.18
9	3	4	74.32	77.02
9	2	4	20.66	20.40
9	1	4	41.58	43.87
9	o	4	65.31	67.55
10	o	4	32.52	33.72
10	1	4	o	14.38
10	2	4	21.84	24.71
11	o	4	22.81	25.50
10	1	5	79.93	87.15
10	o	5	27.88	28.66
9	o	5	31.50	33.96
9	1	5	30.04	30.33
9	2	5	12.35	13.67
8	4	5	o	8.06
8	3	5	o	11.97
8	2	5	37.38	38.37
8	1	5	o	0.74
8	o	5	10.25	9.90
7	o	5	o	8.74
7	1	5	28.69	27.90
7	2	5	59.38	60.15
7	3	5	58.09	58.23
7	4	5	38.72	39.29
7	5	5	22.87	23.93
6	6	5	o	13.42
6	5	5	58.03	59.17
6	4	5	o	6.48
6	3	5	67.31	67.07
6	2	5	6.63	3.18

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
6	1	5	56.63	55.76
6	0	5	11.35	12.08
5	0	5	0	12.95
5	1	5	96.22	94.55
5	2	5	62.29	61.44
5	3	5	21.68	21.22
5	4	5	40.77	40.25
5	5	5	33.82	33.51
5	6	5	65.64	66.65
5	7	5	0	21.63
4	8	5	31.50	31.41
4	7	5	14.78	14.77
4	6	5	67.31	68.47
4	5	5	42.50	41.47
4	4	5	36.94	35.87
4	3	5	77.23	73.57
4	2	5	0	0.56
4	1	5	24.59	22.01
4	0	5	26.48	24.95
3	0	5	12.24	8.24
3	1	5	18.23	15.32
3	2	5	91.96	86.97
3	3	5	94.54	92.30
3	4	5	14.29	12.96
3	5	5	0	15.00
3	6	5	54.26	53.35
3	7	5	47.84	47.51
3	8	5	4.96	8.10
2	9	5	77.93	78.81
2	8	5	28.26	28.30
2	7	5	0	4.34
2	6	5	34.14	33.49
2	5	5	62.24	61.37
2	4	5	59.22	55.46
2	3	5	93.90	88.03
2	2	5	50.64	47.51
2	1	5	135.91	127.47
2	0	5	12.13	9.45
1	0	5	15.16	13.70
1	1	5	13.38	4.87
1	2	5	101.88	95.30
1	3	5	44.12	40.14
1	4	5	0	10.09
1	5	5	53.45	51.78
1	6	5	27.61	28.39
1	7	5	14.83	12.04
1	8	5	0	0.28
1	9	5	0	2.26
1	10	5	25.67	25.65
0	10	5	28.96	28.66
0	9	5	32.52	33.96
0	8	5	11.38	9.91
0	7	5	8.04	8.74
0	6	5	10.79	12.08
0	5	5	16.29	12.93
0	4	5	26.80	24.95
0	3	5	10.52	8.24
0	2	5	11.33	9.45
0	1	5	14.45	13.70
0	0	6	168.65	161.29
0	1	6	69.63	68.11
0	2	6	27.61	24.08
0	3	6	9.55	6.53
0	4	6	114.50	114.41
0	5	6	110.78	107.28
0	6	6	89.58	91.80
0	7	6	33.06	30.77
0	8	6	120.22	123.48
0	9	6	26.10	25.43
1	9	6	0	9.43
1	8	6	75.34	74.70
1	7	6	13.43	11.90
1	6	6	22.17	21.97
1	5	6	39.10	37.27

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
1	4	6	o	15.6o
1	3	6	1o2.58	97.41
1	2	6	27.88	27.44
1	1	6	156.57	15o.59
1	o	6	73.13	68.11
2	o	6	29.o7	24.o8
2	1	6	14.62	15.98
2	2	6	134.13	124.76
2	3	6	o	1o.71
2	4	6	31.34	29.33
2	5	6	95.14	92.22
2	6	6	o	2.19
2	7	6	o	o.14
2	8	6	65.8o	65.32
3	8	6	41.42	42.13
3	7	6	12.51	13.95
3	6	6	1o2.47	1o2.38
3	5	6	87.59	85.35
3	4	6	46.71	44.39
3	3	6	99.45	98.18
3	2	6	51.51	45.o6
3	1	6	25.51	22.84
3	o	6	7.93	6.53
4	o	6	121.62	114.41
4	1	6	57.o6	54.64
4	2	6	o	2.44
4	3	6	28.o5	25.75
4	4	6	15.32	13.o3
4	5	6	37.54	35.81
4	6	6	8.63	11.91
4	7	6	14.94	15.43
5	6	6	o	17.21
5	5	6	42.82	41.43
5	4	6	66.34	66.6o
5	3	6	91.15	86.79
5	2	6	45.63	44.93
5	1	6	o	1o.56
5	o	6	111.37	1o7.28
6	o	6	89.96	91.8o
6	1	6	18.28	19.32
6	2	6	35.76	32.51
6	3	6	75.o2	74.37
6	4	6	34.79	36.26
6	5	6	9.28	12.69
7	4	6	47.41	47.16
7	3	6	21.95	23.28
7	2	6	o	21.27
7	1	6	76.o5	75.9o
7	o	6	33.33	3o.77
8	o	6	122.86	123.48
8	1	6	39.48	39.4o
8	2	6	35.97	35.51
8	3	6	31.39	28.89
9	1	6	7.77	7.21
9	o	6	26.1o	25.43
9	o	7	29.93	3o.52
8	1	7	o	2.26
8	o	7	o	6.o3
7	o	7	o	1.58
7	1	7	24.11	24.28
7	2	7	51.94	5o.79
7	3	7	55.34	53.9o
6	4	7	o	4.35
6	3	7	51.51	51.51
6	2	7	13.43	1o.58
6	1	7	38.94	39.22
6	o	7	o	3.51
5	o	7	7.39	o.87
5	1	7	84.57	8o.5o
5	2	7	54.85	51.73
5	3	7	14.13	14.53
5	4	7	35.76	35.o6

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
5	5	7	27.18	25.83
4	6	7	51.45	52.58
4	5	7	31.44	31.93
4	4	7	11.16	16.5o
4	3	7	69.36	62.93
4	2	7	o	3.76
4	1	7	24.43	21.o9
4	o	7	18.71	16.52
3	o	7	9.82	5.74
3	1	7	13.16	1o.o6
3	2	7	71.68	67.44
3	3	7	63.86	64.13
3	4	7	o	5.3o
3	5	7	o	15.74
3	6	7	34.52	35.13
3	7	7	39.64	39.47
2	7	7	o	6.79
2	6	7	22.92	23.o4
2	5	7	53.o7	51.47
2	4	7	59.22	53.58
2	3	7	64.23	62.53
2	2	7	33.98	33.o5
2	1	7	111.37	1o6.o2
2	o	7	5.5o	3.44
1	o	7	o	o.96
1	1	7	22.92	2o.8o
1	2	7	78.58	73.66
1	3	7	31.28	28.43
1	4	7	o	16.55
1	5	7	32.14	34.88
1	6	7	27.61	26.59
1	7	7	o	3.88
1	8	7	12.13	8.13
o	9	7	3o.o4	3o.52
o	8	7	o	6.o3
o	7	7	o	1.58
o	6	7	8.74	3.51
o	5	7	o	o.87
o	4	7	17.69	16.52
o	3	7	o	5.74
o	2	7	4.15	3.44
o	1	7	o	o.96
o	o	8	2o2.o3	2o1.74
o	1	8	14.83	13.78
o	2	8	3o.63	32.o2
o	3	8	1o3.71	1o4.23
o	4	8	36.19	36.84
o	5	8	44.17	44.94
o	6	8	36.4o	35.28
o	7	8	o	1o.25
1	7	8	1oo.37	1o3.46
1	6	8	71.3o	72.35
1	5	8	o	19.61
1	4	8	1o4.o9	1o4.78
1	3	8	o	15.57
1	2	8	61.7o	6o.67
1	1	8	23.35	23.15
1	o	8	16.34	13.78
2	o	8	32.9o	32.o2
2	1	8	63.48	63.92
2	2	8	o	11.4o
2	3	8	41.69	41.o3
2	4	8	69.63	7o.4o
2	5	8	o	3.49
2	6	8	57.87	59.89
3	5	8	19.15	2o.22
3	4	8	o	11.5o
3	3	8	39.8o	38.48
3	2	8	12.4o	1o.54
3	1	8	23.46	22.86
3	o	8	1o6.73	1o4.23
4	o	8	38.18	36.84

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
4	1	8	66.93	65.17
4	2	8	7o.o1	72.13
4	3	8	27.61	26.49
4	4	8	111.o5	114.6o
4	5	8	o	5.72
5	4	8	o	1.2o
5	3	8	31.o1	3o.14
5	2	8	44.44	43.65
5	1	8	79.28	78.66
5	o	8	48.38	44.94
6	o	8	36.89	35.28
6	1	8	57.33	59.51
6	2	8	o	6.53
7	1	8	o	24.79
7	o	8	o	1o.25
6	o	9	o	1.oo
5	o	9	7.39	12.79
5	1	9	62.13	62.65
4	3	9	53.39	55.44
4	2	9	o	o.2o
4	1	9	18.77	2o.6o
4	o	9	o	18.o1
3	o	9	o	3.36
3	1	9	12.46	15.91
3	2	9	58.36	57.77
3	3	9	4o.94	41.81
3	4	9	o	7.71
2	4	9	43.79	45.32
2	3	9	41.2o	4o.53
2	2	9	o	23.51
2	1	9	81.17	82.63
2	o	9	o	13.93
1	o	9	o	1.22
1	1	9	21.47	23.81

h	k	l	$\|F_o\|$	$\|F_c\|$
1	2	9	61.27	61.76
1	3	9	25.19	26.o4
1	4	9	15.53	18.19
1	5	9	26.1o	24.92
o	6	9	o	1.oo
o	5	9	o	12.79
o	4	9	16.29	18.o1
o	3	9	o	3.36
o	2	9	o	13.94
o	1	9	o	1.21
o	o	1o	74.43	72.84
o	1	1o	37.38	4o.15
o	2	1o	16.18	17.67
o	3	1o	o	7.18
1	2	1o	16.13	13.32
1	1	1o	85.oo	88.38
1	o	1o	37.81	4o.15
2	o	1o	o	17.67
2	1	1o	9.22	8.58
2	2	1o	77.23	79.29
3	o	1o	9.17	7.18

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) V.T.Athavale u. S.K.K.Jatkar, J.Indian Inst.Sci. 21A,119 (1938), 21A, 159 (1938), 21A,179 (1938)
2) D.S.Datar, V.T.Athavale u. S.K.K.Jatkar, J.Indian Inst. Sci. 22A, 111 (1939)
3) R.Scholder u. H.Schwarz, Z.anorg.allg.Chem. 326, 1 (1963)
4) R.Scholder u. W.Klemm, Angew.Chemie 66, 461 (1954)
5) R.Scholder, Angew.Chemie 65, 240 (1953)
6) K.-A.Wilhelmi u. O.Jonsson, Acta Chem.Scand. 19, 177 (1965)
7) H.Mattausch u. H.Müller-Buschbaum, Z.anorg.allg.Chem. 400, 1 (1973)
8) W.J.A.M.Peterse u. J.H.Palm, Acta Crystallogr. 20, 147 (1966)
9) R.D.Shannon u. C.T.Prewitt, Acta Crystallogr. B25, 925 (1969)
10) R.D.Shannon u. C.T.Prewitt, Acta Crystallogr. B26,1046 (1970)
11) F.-J.Weißenhorn, Dissertation Tübingen (1972)
12) K.Nakomoto, Infraredspectra of inorganic and coordination compound New York (1970)
13) A.Müller, R.Kebabcioglu, M.J.F.Leroy u. G.Kaufmann, Z.Naturforschung 23b, 740 (1968)
14) E.J.Baran u. P.J.Agmonino, Z.Naturforschung 23b, 107 (1968)
15) C.A.Coulson u. B.M.Deb, Molekular Physics 16, 545 (1969)
16) C.A.Bates u. P.E.Chandler, J.Phys. C 1973, 1975
17) H.Mattausch u. H.Müller-Buschbaum, Z.anorg.allg.Chem. 407, 129 (1974)
18) N.N. Arkivi för Kemi 26, 157 (1966)
19) H.Mattausch u. H.Müller-Buschbaum, Z.anorg.allg.Chem. 400, 1 (1973)
20) J.S.Stephens u. D.W.J.Cruickshank, Acta Crystallogr. B26, 437 (1970)
21) K.-A.Wilhelmi, Acta Chem.Scand. 12, 1965 (1958)
22) K.-A.Wilhelmi u. O.Jonsson, Acta Chem.Scand. 19, 177 (1965)
23) J.C.Warf, W.D.Cline u. R.D.Tevelaugh, Analytic Chem. 26, 342 (1954)

24) D.Babel u. D.Greifeneder, Chem.Ing.Technik 39, 812 (1967)
25) G.Engel, J.Pretzsch, V.Gramlich u. W.H.Baur, Acta Crystallogr. B31, 1854 (1975)
26) H.G.Schnering u. R.Hoppe, Z.anorg.allg.Chem. 312, 87 (1961)
27) J.G.Smeggil u. H.A.Eick, Inorg.Chem. 10, 1458 (1971)
28) E.T.Rietschel u. H.Bärnighausen, Z.anorg.allg.Chem. 368, 62 (1969)
29) A.F.Wells, Structural inorganic Chemistry, Oxford (1975)

L E B E N S L A U F

Am 03.12.1948 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Erich Herdtweck und seiner Ehefrau Hedwig geb. Haaf, in Stuttgart geboren. Nach dem Besuch der Volksschule und des neusprachlichen Zweiges am Gymnasium bei Sankt Michael in Schwäbisch Hall begann ich im Wintersemester 67/68 mit meinem Chemiestudium an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen. Im April 1970 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im Juli 1972 den mündlichen Teil der Diplom-Hauptprüfung ab. Im Anschluß daran fertigte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. W.Rüdorff am Institut für Anorganische Chemie I meine Diplomarbeit in der Zeit von Juli 1972 bis Juni 1973 an.
Im Zeitraum zwischen Juni 1973 und Mai 1978 entstand am gleichen Institut meine Doktorarbeit mit dem Thema:
"Untersuchungen an den Systemen $LaFeO_3$-$LaGaO_3$, $LaCrO_3$-$LaGaO_3$ und $LaSrFeO_4$-$LaSrGaO_4$ sowie an dem System $La_{1-x}Sr_xFe_xGa_{1-x}O_3$ mit Eisen in der Oxidationsstufe (+4).
Die Kristallstruktur von $Sr_{10}(CrO_4)_6F_2$."

Drei wesentliche Einschnitte bestimmten den Verlauf meiner Studien. Im April 1971 heiratete ich. Am 16.7.1976 wurde uns ein Sohn geboren. In der Zeit vom 1.12.1976 bis zum 31.4.1978 wurden meine wissenschaftlichen Arbeiten durch die Einberufung zum Zivildienst unterbrochen.
Ab 01.5.1974 wurde ich mit der Stelle eines wissenschaftlichen Angestellten betraut.

Meine akademischen Lehrer waren vor allem die Professoren und Dozenten:
B.Babel, M.Baumann, E.Bayer,W.Braun, E.Breitmaier, M.Hanack, S.Kemmler-Sack, G.Kortüm, W.Kraus, H.Krüger, D.Krug, E.Lindner, H.Mauser, E.Müller, D.Oelkrug, G.Opitz, G.Pausewang, H.Rau, A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel, W.Schweizer, F.Seelig, J.Strähle, E.Stumpp und H.Suhr.